

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)**End of Result Set** [Generate Collection](#) [Print](#)

L4: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 10, 2004

DERWENT-ACC-NO: 2004-520316

DERWENT-WEEK: 200451

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High corrosion resistance surface-treated steel sheet for motor vehicles, is manufactured by applying surface treatment composition on surface of zinc-based plated steel plate or aluminum type plated steel plate, and drying

PATENT-ASSIGNEE: KANSAI PAINT CO LTD (KAPA), KAWASAKI STEEL CORP (KAWI)

PRIORITY-DATA: 2002JP-0327420 (November 11, 2002)

 [Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 2004162097 A	June 10, 2004		063	C23C028/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2004162097A	November 11, 2002	2002JP-0327420	

INT-CL (IPC): B32B 15/08; C23C 22/00; C23C 22/07; C23C 22/18; C23C 22/20; C23C 22/34; C23C 28/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2004162097A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - High corrosion resistance surface-treated steel sheet is manufactured by applying surface treatment composition on surface of zinc-based plated steel plate or aluminum type plated steel plate, and drying to form surface-treated film with thickness of 0.01-1 mu m.

The surface treatment composition contains aqueous epoxy resin dispersion liquid (a), silane coupling agent (b) and phosphoric acid and/or hexafluoro metal acid (c).

DETAILED DESCRIPTION - A high corrosion resistance surface-treated steel sheet is manufactured by applying a surface treatment composition on surface of a zinc-based plated steel plate or aluminum type plated steel plate, and drying to form a surface-treated film with thickness of 0.01-1 mu m.

The surface treatment composition contains an aqueous epoxy resin dispersion liquid (a), a silane coupling agent (b) and phosphoric acid and/or hexafluoro metal acid (c).

Dispersion liquid (a) is formed by dispersing a resin (X) in water. Resin (X) is obtained by reacting polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), epoxy group-containing resin (B) other than resin (A), and hydrazine derivative (C) having an active hydrogen. Resin (A) is obtained by reacting polyalkylene glycol with number average molecular weight of 400-20000, bisphenol-type epoxy resin, active hydrogen-containing compound and polyisocyanate compound. The content of silane coupling agent (b) is 1-300 mass parts with respect to solid content of 100 mass parts of the aqueous epoxy resin dispersion liquid. The content of metal acid (c) is 0.1-80 mass parts with respect to solid content of 100 mass parts of the aqueous epoxy resin dispersion liquid. The steel sheet has an upper film with thickness of 0.5-2 μm, on upper layer. The upper film is formed using a reaction product of film formation organic resin (E) and active hydrogen-containing compound (F) consisting of hydrogen derivative (G) having active hydrogen.

An INDEPENDENT CLAIM is included for manufacture of high corrosion resistance surface-treated steel sheet, which involves drying the upper film at 30-150 deg. C of plate temperature.

USE - For automotive applications, such as motor vehicles, household appliances and building material.

ADVANTAGE - The surface-treated steel sheet has high corrosion resistance. The steel sheet does not contain chromium, and hence the sheet is eco-friendly.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2004162097A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/7

DERWENT-CLASS: A21 A25 A82 G02 M13 P73

CPI-CODES: A05-A01E4; A08-M01D; A12-T05; G02-A05E; M13-H05;

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#) [Generate Collection](#) [Print](#)

L4: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jun 10, 2004

PUB-NO: JP02004162097A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004162097 A

TITLE: HIGHLY CORROSION RESISTANT SURFACE TREATED STEEL SHEET, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

PUBN-DATE: June 10, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIYOSHI, TATSUYA	
MATSUZAKI, AKIRA	
SASAKI, KENICHI	
OKAI, KAZUHISA	
SAKAMOTO, TAKUYA	
YOSHIMI, NAOITO	
YAMASHITA, MASAAKI	
MURATA, MASAHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JFE STEEL KK	
KANSAI PAINT CO LTD	

APPL-NO: JP2002327420

APPL-DATE: November 11, 2002

INT-CL (IPC): C23C 28/00; B32B 15/08; C23C 22/00; C23C 22/07; C23C 22/18;
C23C 22/20; C23C 22/34

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treated steel sheet which exhibits excellent corrosion resistance without incorporating chromium into a surface film.

SOLUTION: A film of a surface treatment composition is formed on the surface of a galvanized steel sheet or the like. The film comprises : (a) an aqueous epoxy resin dispersion solution of resins obtained by reacting a polyalkylene glycol-modified epoxy resin obtained by reacting polyalkylene glycol of a specified molecular weight, a bisphenol type epoxy resin, an active hydrogen-containing compound and a polyisocyanate compound, an epoxy group-containing resin, and a active hydrogen-containing hydrazine derivative; (b) a silane coupling agent, and; (c) phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid. Then, an upper layer film wherein the main component consists of a reaction product between a film forming organic resin and an active hydrogen-containing compound in which part or the whole consists of a hydrazine derivative containing active hydrogen is formed on the upper layer thereof.

COPYRIGHT: (C) 2004, JPO

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]****[Claim 1]**

The coat thickness which applied the surface treatment constituent containing following component (a) - (c) to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and was formed in it by drying forms the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers,

(a) Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) which the polyalkylene glycol, the bisphenol mold epoxy resin, active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound of number average molecular weight 400-20000 were made to react, and was obtained, epoxy group content resin (B) other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), and the resin which the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen was made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the principal component of a resin constituent having become the upper layer from the resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and forming the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers.

[Claim 2]

The coat thickness which applied the surface treatment constituent containing component (a) - (c) to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and was formed in it by drying forms the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers,

(a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the resin which active hydrogen content compounds (D) other than the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and this hydrazine derivative (C) were made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the principal component of a resin constituent having become the upper layer from the resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E),

a part, or all compounds have active hydrogen, and forming the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers.

[Claim 3]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 1 or 2 characterized by for the epoxy group content resin (B) for obtaining the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) being the bisphenol A mold epoxy resin of weight per epoxy equivalent 150-5000, and the number average molecular weight being 1500-10000.

[Claim 4]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 1, 2, or 3 characterized by the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) containing the curing agent which has further a hydroxyl group and the radical which constructs a bridge.

[Claim 5]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 1, 2, 3, or 4 with which the surface treatment constituent for surface treatment coat formation is further characterized by carrying out 0.1-60 mass section content of the water-soluble phosphate at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a).

[Claim 6]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 5 characterized by containing the water-soluble phosphate whose mole-ratio [of a cation component and 2OP5 component] [cation]/[P₂O₅] is 0.4-1.0 and, whose surface-preparation constituent for surface-preparation coat formation is one or more sorts as which a cation kind is chosen from Mn, Mg, aluminum, and nickel as water-soluble phosphate.

[Claim 7]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 with which the surface treatment constituent for surface treatment coat formation is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a).

[Claim 8]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, or 7 with which the upper coat is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent.

[Claim 9]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 7 or 8 characterized by the surface treatment constituent and/or the upper coat for surface treatment coat formation containing one or more rust-proofing additives chosen from the following (e1) - (e5) inside as a non-chromium system rust-proofing additive.

(e1) Silicon oxide

(e2) Calcium and/or a lime compound

(e3) Poorly soluble phosphoric-acid compound

(e4) Molybdic-acid compound

(e5) The organic compound containing one or more sorts chosen from triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams of S atoms

[Claim 10]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, or 9 characterized by containing at least one sort of the silane coupling agent which has an amino group as a reactant functional group as a silane coupling agent of a component (b).

[Claim 11]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, or 10 with which the upper coat is further characterized by carrying out 1-30 mass section content of the solid

lubricant at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent.

[Claim 12]

The amorphous compound layer which contains (x)P, Zn, or/and aluminum and O on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, (y) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000 which exists in the upper layer, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), It has the surface treatment coat which consists of organic resin matrix layers which make a matrix the water-dispersion resin which the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen was made to react, and was obtained and whose coat thickness is 0.01-1.0 micrometers,

The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the principal component of a resin constituent becoming the upper layer from a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and having the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers.

[Claim 13]

The amorphous compound layer which contains (x)P, Zn, or/and aluminum and O on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, (y) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000 which exists in the upper layer, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), It has the surface treatment coat which consists of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and an organic resin matrix layer which makes a matrix the water-dispersion resin which active hydrogen content compounds (D) other than this hydrazine derivative (C) were made to react, and was obtained and whose coat thickness is 0.01-1.0 micrometers,

The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the principal component of a resin constituent becoming the upper layer from a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and having the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers.

[Claim 14]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 12 or 13 with which a surface treatment coat is characterized by containing a silane compound further.

[Claim 15]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 12, 13, or 14 characterized by a surface treatment coat containing the deposit compound containing P, Zn, or/and aluminum and O.

[Claim 16]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 12, 13, 14, or 15 characterized by a surface treatment coat containing the deposit compound containing P, Zn, or/and aluminum, Si and O.

[Claim 17]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 12, 13, 14, 15, or 16 characterized by being the surface treated steel sheet which has a surface treatment coat on the front face of a zinc system plating steel plate, and has the upper coat on it, and mole-ratio [of Zn and P in an amorphous compound layer] [Zn]/[P] being 0.9-1.4.

[Claim 18]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 15, 16, or 17 characterized by being the surface treated steel sheet which has a surface treatment coat on the front face of a zinc system plating steel plate, and has the upper coat on it, and mole-ratio [of Zn and P in the deposit

compound which a surface treatment coat contains] [Zn]/[P] being 0.9-1.4.

[Claim 19]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 15, 16, or 17 characterized by being the surface treated steel sheet which has a surface treatment coat on the front face of a zinc system plating steel plate, and has the upper coat on it, and mole-ratio [of Zn and P in the deposit compound which a surface treatment coat contains] [Zn]/[P] being less than 1.0.

[Claim 20]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, or 19 with which a surface treatment coat is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of organic resin.

[Claim 21]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, or 20 with which the upper coat is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent.

[Claim 22]

The high corrosion resistance surface treated steel sheet according to claim 20 or 21 characterized by a surface treatment coat and/or the upper coat containing one or more rust-proofing additives chosen from the following (e1) - (e5) inside as a non-chromium system rust-proofing additive.

(e1) Silicon oxide

(e2) Calcium and/or a lime compound

(e3) Poorly soluble phosphoric-acid compound

(e4) Molybdic-acid compound

(e5) The organic compound containing one or more sorts chosen from triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams of S atoms

[Claim 23]

A high corrosion resistance surface treated steel sheet given in claims 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, or 22 to which the upper coat is further characterized by carrying out 1-30 mass section content of the solid lubricant at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent.

[Claim 24]

The surface treatment constituent containing following component (a) - (c) is applied to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and coat thickness forms in it the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers by drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C,

(a) Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) which the polyalkylene glycol, the bisphenol mold epoxy resin, active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound of number average molecular weight 400-20000 were made to react, and was obtained, epoxy group content resin (B) other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), and the resin which the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen was made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The manufacture approach of the high corrosion-resistance surface treated steel sheet characterized by to form the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers by the principal component of a resin constituent applying to the upper layer the coating constituent which consists of a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C.

[Claim 25]

The surface treatment constituent containing following component (a) - (c) is applied to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and coat thickness forms in it the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers by drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C,

(a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the resin which active hydrogen content compounds (D) other than the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and this hydrazine derivative (C) were made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The manufacture approach of the high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by coat thickness forming the 0.5 - 2.0-micrometer upper coat by the principal component of a resin constituent applying to the upper layer the coating constituent which consists of a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention is the optimal surface treated steel sheet for an automobile, household electric appliances, and a building-materials application, and relates to the environmental ecad surface treated steel sheet which does not contain chromium at all especially in the time of manufacture of a surface treated steel sheet, and a surface treatment coat, and its manufacture approach.

[0002]**[Description of the Prior Art]**

The steel plate with which chromate treatment with the processing liquid which used a chromic acid, dichromic acid, or its salts as the major component in order to raise corrosion resistance (white-rust-proof, rust-proof nature) was performed is broadly used for the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate from the former at the steel plate for home electronics, the steel plate for building materials, and the steel plate for automobiles. This chromate treatment is the economical art which can be performed comparatively easily [excel in corrosion resistance and].

[0003]

Although chromate treatment uses the hexavalent chromium which is the public nuisance regulation matter, neither an environment nor the body is substantially polluted by hexavalent chromium from this hexavalent chromium being processed with a closed system in down stream processing, and it being returned and collected thoroughly, and not being emitted to a nature, and chromium elution out of a chromate film being mostly made to zero according to the sealing operation by the organic coat.

However, the motion which is going to reduce the activities of heavy metal including hexavalent chromium independently from the latest global environment problems is increasing. Moreover, when the shredder dust of an abolition product is abandoned, in order to make it not pollute an environment, or it does not include heavy metal as much as possible in a product, the motion which is going to reduce this has also started.

[0004]

Since it is such, in order to prevent generating of the white rust of a zinc system plating steel plate, many processing techniques by chromate treatment and so-called chromium free techniques are proposed. For example, there is a method of making a thin film generate by approaches, such as immersion, spreading, and electrolysis processing, using an inorganic compound, an organic compound, organic polymeric materials, or the solution that combined these.

[0005]

Specifically, the following approaches can be mentioned as a conventional technique.

- (1) The approaches of forming a coat by being immersed in the processing liquid which blended multiple-valued phenolic acid and silane coupling agents, such as a tannic acid, or applying processing liquid (for example, the patent reference 1, patent reference 2, etc.)
- (2) The approaches of forming a coat using the processing liquid which blended multiple-valued

phenolic acid or phosphoric-acid compounds, such as a tannic acid, with organic resin (for example, the patent reference 3 - patent reference 6, etc.)

(3) The approaches of applying the coat which blended the silane coupling agent with organic resin (for example, the patent reference 7 - patent reference 13, etc.)

[0006]

[Patent reference 1]

JP,7-216268,A

[Patent reference 2]

The patent No. 2968959 official report

[Patent reference 3]

JP,8-325760,A

[Patent reference 4]

JP,2000-34578,A

[Patent reference 5]

JP,2000-199076,A

[Patent reference 6]

JP,2000-248380,A

[Patent reference 7]

JP,11-106945,A

[Patent reference 8]

JP,2000-319787,A

[Patent reference 9]

JP,2000-248384,A

[Patent reference 10]

JP,2000-178761,A

[Patent reference 11]

JP,2000-199076,A

[Patent reference 12]

JP,2000-281946,A

[Patent reference 13]

JP,2000-14443,A

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

As the approach of the above (1), there is the approach of processing in multiple-valued phenolic acid, and a silane coupling agent and the water solution which blended the metal ion further, and the approach shown in the patent reference 1 etc. as one is mentioned. However, in this art, although good adhesion is acquired, there is a fault that sufficient corrosion resistance is not acquired.

The method of processing as the approach of the above (2) with the processing liquid which blended multiple-valued phenolic acid, organic resin, and a metal ion with the patent reference 3, for example is indicated. Moreover, after being immersed in the processing liquid which added organic resin and a phosphoric-acid compound in the patent reference 4 or applying processing liquid, the approach of drying is indicated. However, although the protective film formed with these processing liquid contributes a certain extent to a corrosion resistance improvement, advanced corrosion resistance like [at the time of performing chromate treatment] cannot be acquired.

[0008]

Moreover, although what has organic resin, a silane coupling agent, and the coat that contains a thiocarbonyl compound, a phosphoric-acid compound, and a vanadium compound further in the patent reference 8 or the patent reference 9 is indicated as the approach of the above (3), for example, since organic resin is polyurethane and acrylic olefine resin, corrosion resistance is not enough. Moreover, although that to which what has a coat by the acid modified epoxy resin has the coat which blended the silane coupling agent and the phosphoric-acid compound with the resin which contains a hydroxyl

group, a carboxyl group, a glycidyl group, and a phosphoric-acid radical content monomer as a copolymerization component in the patent reference 10 in the patent reference 11 is indicated, respectively, corrosion resistance is not enough about these, either. Although what has the coat which blended etching agents, such as a polyvinyl phenol derivative, and a silane coupling agent, a phosphoric acid, with the patent reference 7 is indicated, corrosion resistance with this sufficient is not acquired. Although that to which what has the coat which blended the etching agent with organic resin in the patent reference 12 has the coat which blended the silane coupling agent with organic resin in the patent reference 13 is indicated, respectively, there is no concrete publication and corrosion resistance is also inadequate.

Therefore, the object of this invention solves the technical problem of such a conventional technique, and is to offer the surface treated steel sheet with which the corrosion resistance which was moreover excellent excluding chromium in the coat is acquired.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

this invention persons performed the following examination about the principle of the corrosion control for controlling the corrosion of a plating steel plate, in order to solve the above-mentioned technical problem.

The corrosion of the zinc system plating steel plate in which the surface treatment coat was formed progresses in process of the following.

(1) Corrosion factors (oxygen, water, chloride ion, etc.) permeate into a surface treatment coat, and these are spread in a plating coat / surface treatment coat interface.

(2) In a plating coat / surface treatment coat interface, zinc dissolves by the following oxidation reduction reactions.

Cathode reaction: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Anode reaction: $2\text{Zn} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^-$

[0010]

Therefore, it is indispensable to corrosion-resistant improvement in a zinc system plating steel plate to control progress of the reaction of both the above (1) and (2), and it is in eye others,

**1 The advanced barrier layer used as the diffusion barrier of a corrosion factor (the operation which mainly controls the above-mentioned cathode reaction is carried out)

**2 A reaction layer with the plating metal which inactivates a plating coat surface (the operation which mainly controls the above-mentioned anode reaction is carried out)

It is most effective to consider as the coat configuration which *****, and to consider as a coat configuration which a self-remedial action commits when a deficit arises in the above-mentioned reaction layer still more preferably.

[0011]

On that this invention person realizes such a coat configuration not in the bilayer coat formed by coating a barrier stratification component and a reaction stratification component according to an individual like the conventional technique but in the monolayer coat formed by one coating, and a concrete target, in the coat upper part Above-mentioned **1 A ** barrier layer (organic resin matrix layer mentioned later) in the coat lower part Above-mentioned **2 It found out that the remarkable corrosion-resistant improvement effectiveness was acquired according to these synergistic effects making ***** (amorphous compound layer mentioned later) constitute, respectively and by depositing the matter which produces a self-remedial action in a coat still more preferably. If such a monolayer coat is defined as a false bilayer coat, between the barrier layers and reaction layers which constitute this false bilayer coat, a clear interface like [between the bilayer coats formed of 2 times coating of a conventional type] does not exist. By forming both into a dip presentation rather, it is thought by monolayer coating of a conventional type that the corrosion-resistant advanced improvement effectiveness which is not acquired can be demonstrated.

[0012]

As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, it turned out that it is obtained by

applying to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate the surface treatment constituent which blended specific acid components (a phosphoric acid, hexafluoro metal acid, etc.) with the silane coupling agent, and drying the water-dispersion liquid of the resin which the above false bilayer coats made the hydrazine derivative which has a specific modified epoxy resin and active hydrogen react, and was obtained.

[0013]

It is known that a silane coupling agent has the operation which raises the adhesion of an inorganic compound and an organic compound until now, and it is possible to raise the adhesion of a plating metal and water-dispersion resin. To the known operation effectiveness of such a silane coupling agent, by this invention, the acid component contained in a surface-preparation constituent activates a plating coat front face by etching, and it is thought that the extremely excellent adhesion of a plating metal and coat formation resin is acquired because a silane coupling agent carries out a chemical bond to both this activated plating metal and coat formation resin. that is, by carrying out compound addition of a silane coupling agent and the specific acid component into a surface treatment constituent, compared with the case where independent addition of the silane coupling agent is carried out, the adhesion of a plating metal and coat formation resin is markedly alike, and is raised, consequently progress of the corrosion of a plating metal is controlled effectively, and it is thought that the especially excellent corrosion resistance is acquired.

[0014]

Although the mechanism in which the false bilayer coat of the coat configuration mentioned above in this invention is formed is not necessarily clear, the reaction of the acid component in a surface treatment constituent and a plating coat front face may be participating in coat formation. Moreover, in one side, the following operations in which the silane coupling agent participated are also considered. Since the SHIRANPPU ring agent hydrolyzed in the water solution has the silanol group (Si-OH), the hydrogen bond-absorption of the SHIRANPPU ring agent to the plating surface of metal activated by the acid component is promoted, a SHIRANPPU ring agent condenses to a plating surface of metal, a dehydration condensation reaction occurs by drying after that, and it becomes a firm chemical bond. By this Namely, above-mentioned **2 of the coat lower part While ***** (namely, reaction layer with the plating metal which inactivates a plating coat surface) is formed, with the water-dispersion resin which condensed in the coat upper part Above-mentioned **1 It may be based on the mechanism that a ** barrier layer (namely, advanced barrier layer used as the diffusion barrier of a corrosion factor) is formed. Moreover, an operation which was described above may have arisen complexly. Moreover, it is thought that it sets like the formation fault of the above coats, and the resultant (compound) of plating metals, such as dissolved zinc, and an acid component deposits in a coat.

[0015]

Although it is not necessarily clear about the corrosion prevention device of such a false bilayer coat, as each corrosion prevention device Above-mentioned **1 The free hydrazine derivative in a coat carrying out the trap of controlling effectively the cathode reaction which a precise organic macromolecule coat is formed, and this controls transparency of corrosion factors (oxygen, water, chloride ion, etc.), and causes corrosion by giving a hydrazine derivative to a specific modified epoxy resin as a ** barrier layer, and the plating metal ion eluted by corrosion reaction, and forming a stable insoluble chelate compound layer, and above-mentioned **2 The anode reaction from which ***** inactivates a plating coat surface and causes corrosion is controlled effectively, Furthermore, the deposit compound which deposited in the coat dissolves under corrosive environment, and acid components (phosphoric-acid ion etc.) generate. the self-remedial action which catches metal ions, such as zinc ion with which this acid component was eluted from the plating coat, (it combines with a metal ion and an insoluble compound is formed) is obtained -- further While a silane coupling agent combines with the plating metal side activated by the acid component firmly and controls the dissolution of a plating metal By combining also with coat formation resin, it is possible that the precise high coat of adhesion can be formed etc., and it is thought that the extremely excellent corrosion resistance (white-rust-proof) is acquired according to the complex corrosion prevention device by these.

[0016]

Moreover, by blending water-soluble phosphate and a non-chromium system rust-proofing additive into this surface treatment constituent showed that the further excellent corrosion resistance was acquired. It is possible that a phosphoric-acid component catches the eluted plating metal ion, and this forms an insoluble compound with a plating metal ion like [water-soluble phosphate] the above while the refractory sex skin film demonstrates the barrier property to a corrosion factor. Moreover, in order that a non-chromium system rust-proofing additive may form a protective film on the origin of corrosion, the further outstanding anti-corrosiveness is obtained. Actually, the anti-corrosiveness which was dramatically excellent with such complex effectiveness is obtained.

Furthermore, in this invention, the advanced corrosion prevention effectiveness is especially acquired by making the high barrier property coat which makes specific chelate formation resin a subject as the second layer coat form in the upper layer of the surface-preparation coat described above.

[0017]

This invention was made based on such knowledge, and the description is as follows.

[1] The coat thickness which applied the surface treatment constituent containing following component (a) - (c) to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and was formed in it by drying forms the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers,
(a) Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) which the polyalkylene glycol, the bisphenol mold epoxy resin, active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound of number average molecular weight 400-20000 were made to react, and was obtained, epoxy group content resin (B) other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), and the resin which the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen was made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the principal component of a resin constituent having become the upper layer from the resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and forming the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers.

[0018]

[2] The coat thickness which applied the surface treatment constituent containing component (a) - (c) to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and was formed in it by drying forms the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers,

(a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the resin which active hydrogen content compounds (D) other than the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and this hydrazine derivative (C) were made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the principal component of a resin constituent having become the upper layer from the resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and forming the upper coat whose coat thickness is 0.5-

2.0 micrometers.

[0019]

[3] The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the epoxy group content resin (B) for obtaining the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) being the bisphenol A mold epoxy resin of weight per epoxy equivalent 150-5000 in the above [1] or the surface treated steel sheet of [2], and the number average molecular weight being 1500-10000.

[4] The above [1] High corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by containing the curing agent with which the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) have the radical which constructs a bridge with a hydroxyl group further in one surface treated steel sheet of - [3].

[0020]

[5] The above [1] High corrosion resistance surface treated steel sheet with which the surface treatment constituent for surface treatment coat formation is further characterized by carrying out 0.1-60 mass section content of the water-soluble phosphate at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) in one surface treated steel sheet of - [4].

[6] The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by containing the water-soluble phosphate whose mole-ratio [of a cation component and P2O5 component] [cation]/[P2O5] is 0.4-1.0 and, whose surface-preparation constituent for surface-preparation coat formation is one or more sorts as which a cation kind is chosen from Mn, Mg, aluminum, and nickel as water-soluble phosphate in the surface treated steel sheet of the above [5].

[0021]

[7] The above [1] High corrosion resistance surface treated steel sheet with which the surface treatment constituent for surface treatment coat formation is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) in one surface treated steel sheet of - [6].

[8] The above [1] High corrosion resistance surface treated steel sheet with which the upper coat is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent in one surface treated steel sheet of - [7].

[0022]

[9] The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by the surface treatment constituent and/or the upper coat for surface treatment coat formation containing one or more rust-proofing additives chosen from the following (e1) - (e5) inside as a non-chromium system rust-proofing additive in the above [7] or the surface treated steel sheet of [8].

(e1) Silicon oxide

(e2) Calcium and/or a lime compound

(e3) Poorly soluble phosphoric-acid compound

(e4) Molybdic-acid compound

(e5) The organic compound containing one or more sorts chosen from triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams of S atoms

[10] The above [1] High corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by containing at least one sort of the silane coupling agent which has an amino group as a reactant functional group as a silane coupling agent of a component (b) in one surface treated steel sheet of - [9].

[11] The above [1] High corrosion resistance surface treated steel sheet with which the upper coat is further characterized by carrying out 1-30 mass section content of the solid lubricant at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent in one surface treated steel sheet of - [10].

[0023]

[12] The amorphous compound layer which contains (x)P, Zn, or/and aluminum and O on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, (y) The polyalkylene

glycol of number average molecular weight 400-20000 which exists in the upper layer, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), It has the surface treatment coat which consists of organic resin matrix layers which make a matrix the water-dispersion resin which the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen was made to react, and was obtained and whose coat thickness is 0.01-1.0 micrometers,

The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the principal component of a resin constituent becoming the upper layer from a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and having the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers.

[0024]

[13] The amorphous compound layer which contains (x)P, Zn, or/and aluminum and O on the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, (y) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000 which exists in the upper layer, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), It has the surface treatment coat which consists of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and an organic resin matrix layer which makes a matrix the water-dispersion resin which active hydrogen content compounds (D) other than this hydrazine derivative (C) were made to react, and was obtained and whose coat thickness is 0.01-1.0 micrometers,

The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the principal component of a resin constituent becoming the upper layer from a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and having the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers.

[0025]

[14] The high corrosion resistance surface treated steel sheet with which a surface treatment coat is characterized by containing a silane compound further in the above [12] or the surface treated steel sheet of [13].

[15] The above [12] High corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by a surface treatment coat containing the deposit compound containing P, Zn, or/and aluminum and O in one surface treated steel sheet of - [14].

[16] The above [12] High corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by a surface treatment coat containing the deposit compound containing P, Zn, or/and aluminum, Si and O in one surface treated steel sheet of - [15].

[0026]

[17] The above [12] High corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by being the surface treated steel sheet which has a surface treatment coat on the front face of a zinc system plating steel plate, and has the upper coat on it in one surface treated steel sheet of - [16], and mole-ratio [of Zn and P in an amorphous compound layer] [Zn]/[P] being 0.9-1.4.

[18] The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by above-mentioned [15] mole-ratio [of Zn and P in the deposit compound which is the surface treated steel sheet which has a surface treatment coat on the front face of a zinc system plating steel plate, and has the upper coat on it in one surface treated steel sheet of - [17], and a surface treatment coat contains] [Zn]/[P] being 0.9-1.4.

[0027]

[19] The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by above-mentioned [15] mole-ratio [of Zn and P in the deposit compound which is the surface treated steel sheet which has a

surface treatment coat on the front face of a zinc system plating steel plate, and has the upper coat on it in one surface treated steel sheet of - [17], and a surface treatment coat contains] [Zn]/[P] being less than 1.0.

[20] The above [12] High corrosion resistance surface treated steel sheet with which a surface treatment coat is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of organic resin in one surface treated steel sheet of - [19].

[21] The above [12] High corrosion resistance surface treated steel sheet with which the upper coat is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent in one surface treated steel sheet of - [20].

[0028]

[22] The high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by a surface treatment coat and/or the upper coat containing one or more rust-proofing additives chosen from the following (e1) - (e5) inside as a non-chromium system rust-proofing additive in the above [20] or the surface treated steel sheet of [21]. (e1) Silicon oxide

(e2) Calcium and/or a lime compound

(e3) Poorly soluble phosphoric-acid compound

(e4) Molybdic-acid compound

(e5) The organic compound containing one or more softs chosen from triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams of S atoms

[23] The above [12] High corrosion resistance surface treated steel sheet with which the upper coat is further characterized by carrying out 1-30 mass section content of the solid lubricant at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent in one surface treated steel sheet of - [22].

[0029]

[24] Apply the surface treatment constituent containing following component (a) - (c) to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and coat thickness forms in it the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers by drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C,

(a) Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) which the polyalkylene glycol, the bisphenol mold epoxy resin, active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound of number average molecular weight 400-20000 were made to react, and was obtained, epoxy group content resin (B) other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), and the resin which the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen was made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The manufacture approach of the high corrosion-resistance surface treated steel sheet characterized by to form the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers by the principal component of a resin constituent applying to the upper layer the coating constituent which consists of a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C.

[0030]

[25] Apply the surface treatment constituent containing following component (a) - (c) to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and coat thickness forms in it the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers by drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C,

(a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the resin which active hydrogen content compounds (D) other than the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and this hydrazine derivative (C) were made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The manufacture approach of the high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by coat thickness forming the 0.5 - 2.0-micrometer upper coat by the principal component of a resin constituent applying to the upper layer the coating constituent which consists of a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C.

[0031]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the detail and its reason for definition of this invention are explained.

As a zinc system plating steel plate used as the base of the surface treated steel sheet of this invention a galvanized steel sheet, a Zn-nickel alloy-plating steel plate, and a Zn-Fe alloy-plating steel plate (a electroplating steel plate --) An alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, a Zn-Cr alloy-plating steel plate, a Zn-Mn alloy-plating steel plate, A Zn-Co alloy-plating steel plate, a Zn-Co-Cr alloy-plating steel plate, a Zn-Cr-nickel alloy-plating steel plate, A Zn-Cr-Fe alloy-plating steel plate, a Zn-aluminum alloy-plating steel plate For example, (a Zn-5%aluminum alloy-plating steel plate, a Zn-55%aluminum alloy-plating steel plate), A Zn-Mg alloy-plating steel plate, a Zn-aluminum-Mg plating steel plate For example, (a Zn-6%aluminum-3%Mg alloy-plating steel plate, a Zn-11%aluminum-3%Mg alloy-plating steel plate), Furthermore, the zinc system composite-coatings steel plate (for example, Zn-SiO₂ distribution plating steel plate) which distributed the metallic oxide, the polymer, etc. can be used into the plating coat of these plating steel plates.

[0032]

Moreover, the double layer plating steel plate which galvanized congener or a thing of a different kind more than two-layer among the above plating can also be used.

Moreover, as an aluminum system plating steel plate used as the base of the surface treated steel sheet of this invention, an aluminum plating steel plate, an aluminum-Si alloy-plating steel plate, etc. can be used.

Moreover, as a plating steel plate, plating with half-closed eyes, such as nickel, may be beforehand performed to a steel plate side, and the various above plating may be performed on it.

As the plating approach, which approach among an electrolytic decomposition process (electrolysis in a water solution or electrolysis in a non-aqueous solvent), scorification, and gaseous-phase methods which can be enforced is also employable.

Furthermore, the about 1-2000 ppm trace element of nickel, Co, and Fe is deposited in a plating coat, or surface control processing by the alkaline water solution or aqueous acids which contains nickel, Co, and Fe on a plating coat front face in order to prevent black discoloration of plating is performed, and you may make it deposit these elements:

[0033]

Next, the surface treatment coat formed in the front face of the above-mentioned zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate as a first pass coat and the surface treatment constituent for this coat formation are explained.

In the surface treated steel sheet of this invention, the surface treatment coat formed in the front face of a

zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate is a surface treatment coat which applied the surface treatment constituent containing following component (a) - (c), and was formed by drying. This surface treatment coat does not contain chromium at all.

(a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), The hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the resin which active hydrogen content compounds (D) other than this hydrazine derivative (C) were made to react if needed further, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

[0034]

First, the aquosity epoxy resin dispersion liquid which are the above-mentioned component (a) are explained.

These aquosity epoxy resin dispersion liquid make water distribute a specific polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), epoxy group content resin (B) other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), and the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen and the resin which active hydrogen content compounds (D) other than this hydrazine derivative (C) were made to react if needed further, and was obtained.

[0035]

The above-mentioned polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) makes the polyalkylene glycol, the bisphenol mold epoxy resin, active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound of number average molecular weight 400-20000 react, and is obtained.

As the above-mentioned polyalkylene glycol, although a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polybutylene glycol, etc. can be used for example, a polyethylene glycol is suitable also especially in it: 400-20000 from points, such as water-dispersion [of the resin with which the number average molecular weight of a polyalkylene glycol is obtained], and keeping, -- the range of 500-10000 is preferably suitable.

Moreover, the above-mentioned bisphenol mold epoxy resin is a bisphenol system compound which has at least one epoxy group in 1 molecule, and since the coat the diglycidyl ether of the bisphenol especially obtained by the condensation reaction of a bisphenol system compound and epihalohydrin (for example, epichlorohydrin) excelled [coat] in flexibility and anti-corrosiveness is easy to be obtained, it is suitable.

[0036]

As an example of representation of the bisphenol system compound which can be used for preparation of a bisphenol mold epoxy resin A screw (4-hydroxyphenyl)-2, 2-propane, a screw (4-hydroxyphenyl)-1, 1-ethane, Bis(4-hydroxyphenyl)-methane, 4, 4'-dihydroxy diphenyl ether, 4, 4'-dihydroxy diphenylsulfone, a screw (4-hydroxyphenyl)-1, 1-isobutane, a screw (4-hydroxy-3-t-butylphenyl)-2, 2-propane, etc. are mentioned. The bisphenol A mold epoxy resin is suitable among the epoxy resins prepared using such a bisphenol system compound at especially the point that the coat excellent in flexibility, anti-corrosiveness, etc. can be obtained.

moreover -- from points, such as bisphenol mold epoxy resin manufacture-stability at the time of manufacture of a polyalkylene glycol modified epoxy resin, -- general -- about 310-10000 and having about 320 to 2000 number average molecular weight desirably especially -- desirable -- moreover, weight per epoxy equivalent -- about 155-5000 -- the thing of about 160 to 1000 range is especially desirably desirable.

[0037]

The above-mentioned active hydrogen content compound is used for blocking of the isocyanate radical

in a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A). As the typical thing, univalent thiols [, such as univalent carboxylic-acid; ethyl mercaptan,], such as monohydric alcohol; acetic acids, such as a methanol, ethanol, and the diethylene-glycol monobutyl ether, and a propionic acid, are mentioned, for example. moreover, as the other blocking agent (active hydrogen content compound) Secondary amine, such as diethylamine; the 1st class amino group of the amine compound containing the one 2nd class amino groups, such as diethylenetriamine and monoethanolamine, or hydroxyl, and the one or more 1st class amino groups By carrying out a pyrogenetic reaction to a ketone, an aldehyde, or a carboxylic acid at the temperature of 100-230 degrees C, aldimine, Oximes, such as compound; methylethyl ketoxime which denaturalized to ketimine, oxazoline, or imidazoline; phenols, such as a phenol and nonyl phenol, etc. are mentioned. As for these compounds, generally, it is desirable 30-2000, and to have the number average molecular weight of the range of 30-200 desirably especially.

[0038]

That by which the above-mentioned poly isocyanate compound is two pieces or a compound which it has three pieces, and two or more isocyanate radicals are generally preferably used for manufacture of polyurethane resin into 1 molecule can use it similarly. As such a poly isocyanate compound, the poly isocyanate compounds, such as an.aliphatic series system, an alicycle group system, and an aromatic series system, are included. As a typical thing, hexamethylene di-isocyanate (HMDI), Aliphatic series system poly isocyanate compounds, such as a biuret compound of HMDI, and an isocyanurate compound of HMDI; Isophorone diisocyanate (IPDI), The biuret compound of IPDI, the isocyanurate compound of IPDI, Alicycle group system poly isocyanate compounds, such as hydrogenation xylylene diisocyanate, hydrogenation 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate; aromatic series system poly isocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate and xylène diisocyanate, etc. can be illustrated.

[0039]

Generally considering as the following range is appropriate for the blending ratio of coal of each component at the time of manufacture of a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A). namely, the equivalent ratio of the hydroxyl group of a polyalkylene glycol, and the isocyanate radical of the poly isocyanate compound -- 1 / 1.2 - 1/10 -- it is preferably appropriate 1 / 1.5 - 1/5, and to be especially referred to as 1 / 1.5 - 1/3 preferably. moreover, the equivalent ratio of the hydroxyl group of an active hydrogen content compound, and the isocyanate radical of the poly isocyanate compound -- 1 / 2 - 1/100 -- it is preferably appropriate 1 / 3 - 1/50, and to be especially referred to as 1 / 3 - 1/20 preferably. Moreover, it is [1/1.5 or less] preferably appropriate 1 / 0.1 - 1/1.5, and that the equivalent ratio of the total quantity of the hydroxyl group of a polyalkylene glycol, a bisphenol mold epoxy resin, and an active hydrogen content compound and the isocyanate radical of the poly isocyanate compound sets to 1 / 0.1 - 1/1.1 preferably especially.

[0040]

The reaction of the above-mentioned polyalkylene glycol, a bisphenol mold epoxy resin, an active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound can be performed by the well-known approach.

The polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) obtained above, epoxy group content resin (B) other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and by making active hydrogen content compounds (D) other than this hydrazine derivative (C) react if needed further, it can distribute underwater easily and the adhesive good epoxy resin to a raw material can be obtained.

[0041]

As epoxy group content resin (B) other than the above-mentioned polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) [making polyphenol, such as bisphenol A; Bisphenol F, and a novolak mold phenol, and epihalohydrin, such as epichlorohydrin, react, and coming whether to introduce a glycidyl group and] Further Or the aromatic series epoxy resin which makes polyphenol react to this glycidyl group installation resultant further, and makes molecular weight come to increase; An aliphatic series epoxy resin, Cycloaliphatic epoxy resin etc. is mentioned, it is independent in these one sort, or two or more sorts can be mixed and used. When it needs film-forming [in low temperature], it is suitable for

especially these epoxy resins that number average molecular weight is 1500 or more.

Moreover, epoxy acrylate resin which denaturalized of the polymerization nature partial saturation monomer component containing an epoxy ester resin; acrylic acid or a methacrylic acid etc. to which could mention the resin which made various modifiers react to the epoxy group or hydroxyl group in the above-mentioned epoxy group content resin as epoxy group content resin (B), for example, the drying-oil fatty acid was made to react; the urethane modified epoxy resin to which the isocyanate compound was made to react can be mentioned.

[0042]

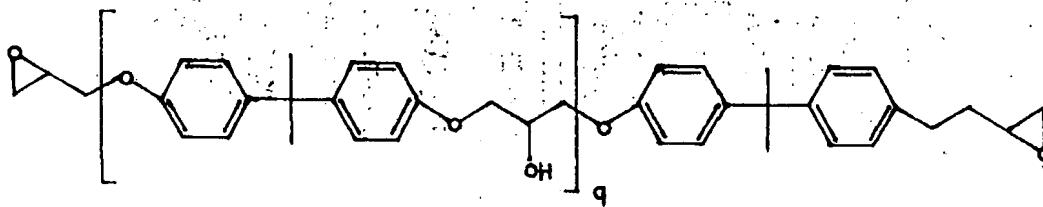
furthermore, as epoxy group content resin (B) The polymerization nature partial saturation monomer component which makes indispensable the partial saturation monomer, acrylic ester, or methacrylic ester which has an epoxy group A solution polymerization method, The epoxy group content monomer compounded by the emulsion polymerization method or the suspension-polymerization method and the copolymerized acrylic copolymer resin can be mentioned. As the above-mentioned polymerization nature partial saturation monomer component; for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, n-, iso- or tert-butyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, DESHIRU (meta) acrylate, Alkyl ester of C1-C24 of acrylic acids, such as lauryl (meta) acrylate, or a methacrylic acid; An acrylic acid, A methacrylic acid, styrene, vinyltoluene, acrylamide, acrylonitrile, C1 - 4 alkyl-ether ghost; N of N-methylol(metha)acrylamide and N-methylol(metha) acrylamide, N-diethylamino ethyl methacrylate, etc. can be mentioned. Moreover, as a partial saturation monomer which has an epoxy group, if glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, 3, a 4 epoxycyclohexyl-1-methyl (meta) bitter taste relay, etc. have an epoxy group and a polymerization nature partial saturation radical, it will not be restricted especially.

Moreover, this acrylic copolymer resin can also be used as the resin denatured by polyester resin, the epoxy resin, phenol resin, etc.

[0043]

As the above-mentioned epoxy group content resin (B), especially a desirable thing is resin represented by the following chemical structure type which is the resultant of bisphenol A and EPIPAROHII drine compounds, and especially since it excels in corrosion resistance, it is suitable.

[Formula 1]



the inside of the above-mentioned chemical structure type, and q -- the integer of 0-50 -- desirable -- the integer of 1-40 -- it is the integer of 2-20 especially preferably.

Such a bisphenol A mold epoxy resin can be obtained according to the manufacturing method widely known in this industry.

[0044]

The following are mentioned as the epoxy group of the above-mentioned epoxy group content resin (B), and an active hydrogen content compound which reacts.

- The hydrazine derivative which has active hydrogen
- The amine compound of the 1st class which has active hydrogen, or the 2nd class
- Organic acids, such as ammonia and a carboxylic acid

- Hydrogen halides, such as a hydrogen chloride
- Alcohols, thiols
- The 4th class chlorination agent which is the mixture of the hydrazine derivative or tertiary amine which does not have active hydrogen, and an acid

In order to acquire the outstanding corrosion resistance although these one sort or two sorts or more can be used in case the above-mentioned aquosity epoxy resin dispersion liquid are adjusted, some active hydrogen content compounds [at least.] (preferably all) need to be the hydrazine derivative which has active hydrogen. That is, the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen among these is used as an indispensable component, and active hydrogen content compounds (D) other than this hydrazine derivative (C) are used if needed.

[0045]

The following can be mentioned as an example of representation of the amine compound which has the above-mentioned activated hydrogen.

- (1) Compound which was made to carry out the pyrogenetic reaction of the 1st class amino group of the amine compound containing the one 2nd class amino groups, such as diethylenetriamine, hydroxyethylamino ethylamine, ethylamino ethylamine, and methylamino propylamine, and the one or more 1st class amino groups to a ketone, an aldehyde, or a carboxylic acid at the temperature of about 100-230 degrees C, and denaturalized to aldimine, ketimine, oxazoline, or imidazoline;
- (2) The 2nd class monoamines, such as diethylamine, diethanolamine, and G n- or -ios-propanolamine, N-methylethanol amine, and N-ethyl ethanolamine;

[0046]

(3) Secondary amine content compound which is made to add mono-alkanolamine and dialkyl (meta) acrylamides, such as monoethanolamine, by the Michael addition reaction, and is obtained;

(4) Compound which denaturalized the 1st class amine radical of alkanolamines, such as monoethanolamine, a neo pentanol amine, 2-amino propanol, 3-amino propanol, and 2-hydroxy-2' (amino propoxy) ethyl ether, to ketimine;

[0047]

Since the hydrazine derivative or tertiary amine in which the above-mentioned 4th class chlorination agent which can be used as some active hydrogen content compounds does not have active hydrogen does not have an epoxy group and reactivity in itself, in order to enable an epoxy group and the reaction of these, it is taken as mixture with an acid. The 4th class chlorination agent reacts with an epoxy group under existence of water if needed, and forms epoxy group content resin and the 4th class salt. Any of inorganic acids, such as organic acids; such as an acetic acid and a lactic acid, and a hydrochloric acid, are sufficient as the acid used in order to obtain the 4th class chlorination agent. Moreover, 3,6-dichloro pyridazine etc. can be mentioned as a hydrazine derivative which does not have active hydrogen used in order to obtain the 4th class chlorination agent, and dimethylethanolamine, triethylamine, a trimethylamine, a triisopropyl amine, methyldiethanolamine, etc. can be mentioned as tertiary amine, for example.

[0048]

It is the most useful with the above-mentioned active hydrogen content compound, and the hydrazine derivative which has active hydrogen discovers the engine performance excellent in corrosion resistance.

As an example of a hydrazine derivative of having active hydrogen, the following can be mentioned, for example.

**1 Hydrazide compounds, such as KARUBO hydrazide, propionic-acid hydrazide, salicylic-acid hydrazide, adipic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, dodecanoic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, thio KARUBO hydrazide, 4, and 4'-oxybis benzene sulfonylhydrazide, a benzophenone hydrazone, and amino polyacrylamide;

**2 Pyrazole compounds, such as a pyrazole, 3, 5-dimethylpyrazol, a 3-methyl-5-pyrazolone, and 3-amino-5-methyl pyrazole;

[0049]

**3 1, 2, 4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole, 4-amino - 1, 2, 4-triazole, 3-mercaptopo - 1, 2, 4-triazole, 5-amino-3-mercaptopo - 1, 2, 4-triazole, 2, 3-dihydro-3-oxo - 1, 2, 4-triazole, 1H-benzotriazol, 1-hydroxy benzotriazol (one hydrate), 6-methyl-8-hydroxy triazole pyridazine, 6-phenyl-8-hydroxy triazole pyridazine, 5-hydroxy-7-methyl - Triazole compounds, such as 1, 3, and 8-TORIAZA indolizine; [0050]

**4 5-phenyl - 1, 2, 3, 4-tetrazole, 5-mercaptopo-1-phenyl - Tetrazole compounds, such as 1, 2, 3, and 4-tetrazole;

**5 5-amino-2-mercaptopo - Thiadiazole compounds, such as 1, 3, 4-thiadiazole, and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole;

**6 Pyridazine compounds, such as maleic hydrazide, 6-methyl-3-pyridazone, 4, 5-dichloro-3-pyridazone, 4, 5-dibromo-3-pyridazone, the 6-methyl -4, and 5-dihydro-3-pyridazone;

Moreover, especially the pyrazole compound and triazole compound that have the cyclic structure of a five-membered ring or six membered-rings, and have a nitrogen atom in cyclic structure also in these are suitable.

These hydrazine derivatives are independent in one sort, or can mix and use two or more sorts.

[0051]

A polyalkylene glycol modified epoxy resin which was described above (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), With the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, the need is accepted further. Active hydrogen content compounds (D) other than this hydrazine derivative (C) The aquosity epoxy resin dispersion liquid mentioned above can be obtained by making it react at the temperature of 50-150 degrees C for about 1 to 8 hours, and distributing preferably, 10-300 degrees C of resin obtained by this underwater.

[0052]

The above-mentioned reaction may be performed by adding an organic solvent, and especially the class of organic solvent to be used is not limited. For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Ketones, such as a dibutyl ketone and a cyclohexanone; Ethanol, a butanol, 2-ethylhexyl alcohol, benzyl alcohol, ethylene glycol, Ethylene glycol mono-isopropyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, The ethylene glycol mono-hexyl ether, propylene glycol, Propylene glycol monomethyl ether, a diethylene glycol, Alcohols and ether containing hydroxyl groups, such as diethylene glycol monoethyl ether and the diethylene-glycol monobutyl ether; Ethyl acetate, Ester, such as butyl acetate and ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate; aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, etc. can be illustrated and these one sort or two sorts or more can be used. Moreover, from fields, such as solubility with an epoxy resin, and film-forming, especially the solvent of a ketone system or an ether system is desirable in these.

[0053]

A polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) and epoxy group content resin other than a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), The rate of a compounding ratio with the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen the equivalent ratio of the active hydrogen radical in the hydrazine derivative (C) to the epoxy group in a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) and epoxy group content resin (B) -- 0.01-10 -- making it 0.1-8, and set to 0.2-4 still more preferably preferably It is suitable from viewpoints, such as corrosion resistance and water-dispersion [of resin]. moreover -- as the amount replaced although some hydrazine derivatives (C) which have active hydrogen can also be transposed to an active hydrogen content compound (D) -- less than [90 mol %] -- it is preferably appropriate from anti-corrosiveness and an adhesive viewpoint less than [70 mol %] and to consider as 10 - 60-mol% of within the limits more preferably.

[0054]

Moreover, in order to form a precise barrier coat, it is desirable to blend a curing agent into a resin constituent and to carry out heat hardening of the coat. As the hardening approach in the case of forming the coat by the resin constituent (1) The hardening approach of using the urethane-ized reaction of isocyanate and the hydroxyl group in base resin; (2) Melamine, The etherification reaction between the hydroxyl groups in the alkyl ether-ized amino resin which makes the monohydric alcohol of carbon

numbers 1-5 come to react to some or all of a methylol compound that makes formaldehyde come to react to one or more sorts chosen from a urea and benzoguanamine, and base resin. Although hardening approach ** to be used is suitable, especially the thing for which the urethane-ized reaction of isocyanate and the hydroxyl group in base resin is made into a main reaction is suitable.

[0055]

The poly isocyanate compound as a curing agent which can be used by the hardening approach of the above (1) is a compound which carried out the partial reaction of the aliphatic series and the alicycle group (heterocycle is included) who have at least two isocyanate radicals in 1 molecule, aromatic series isocyanate compounds, or those compounds with polyhydric alcohol. As such a poly isocyanate compound, the following can be illustrated, for example.

[0056]

**1 m- or p-phenylene diisocyanate, 2, and 4- or 2, 6-tolylene diisocyanate, o- or p-xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, dimer acid diisocyanate, isophorone diisocyanate

2 Above-mentioned **1 The compound with which it is the resultant of *** independent, or those mixture and polyhydric alcohol (tetravalent alcohol [, such as trihydric alcohol; pentaerythritol], such as dihydric alcohol; glycerols, such as ethylene glycol and propylene glycol, and trimethylol propane; 6 ** alcohol, such as a sorbitol and dipentaerythritol etc.), and at least two isocyanates remain in 1 molecule

These poly isocyanate compounds are independent in one sort, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0057]

moreover -- as the protective agent (block agent) of the poly isocyanate compound -- for example

**1 Aliphatic series monoalcohol, such as a methanol, ethanol, propanol, a butanol, and octyl alcohol;

**2 The mono-ether, such as the mono-ether of ethylene glycol and/or a diethylene glycol, for example, methyl, ethyl, propyl (n-, -, iso), and butyl (n-, iso, sec);

**3 Aromatic alcohol, such as a phenol and cresol;

**4 Oximes, such as the aceto oxime and methyl ethyl ketone oxime;

**** can be used and the poly isocyanate compound protected by stability under ordinary temperature at least can be obtained by making these one sort or two sorts or more, and said poly isocyanate compounds react.

[0058]

It is appropriate to aquosity epoxy resin dispersion liquid (a) and the (above-mentioned component (a)) (a)/(a2) = 95 / 5 - 55/45 (mass ratio of a nonvolatile matter), and to blend such a poly isocyanate compound (a2) preferably as a curing agent at a rate of (a)/(a2) = 90 / 10 - 65/35. There is absorptivity in the poly isocyanate compound, and if this is blended exceeding (a)/(a2) = 55/45, the adhesion of a surface treatment coat will be degraded. Furthermore, the unreacted poly isocyanate compound will move into the upper coat, and it will cause hardening inhibition and poor adhesion of the upper coat. As for the loadings of such a viewpoint to the poly isocyanate compound (a2), it is desirable to carry out to or less (a)/(a2) = 55/45.

[0059]

In addition, although water-dispersion resin fully constructs a bridge by addition of the above cross linking agents (curing agent), in order to increase low-temperature cross-linking further, it is desirable to use a well-known hardening accelerator catalyst. As this hardening accelerator catalyst, N-ethyl morpholine, a dibutyl tin JIRAU rate, naphthenic-acid cobalt, the 1st tin of chlorination, zinc naphthenate, a bismuth nitrate, etc. can be used, for example.

Moreover, resin, such as a well-known acrylic, alkyd, and polyester, can also be mixed and used with epoxy group content resin (B) with an eye on some object disposition top, such as adhesion.

[0060]

The following technique can be taken in order to form into moisture powder the resultant of the hydrazine derivative (C) (the need is accepted further and it is an active hydrogen content compound (D)) which has a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), epoxy group content resin (B), and

active hydrogen.

**1 Technique which a dibasic acid or secondary amine etc. which is the epoxy group and active hydrogen content compound of epoxy group content resin (namely, resin (A), (B)) is made to react, and is made to neutralize and form into moisture powder with tertiary amine, an acetic acid, or phosphoric acid etc. which is a neutralizer

**2 Technique which uses for a dispersant an epoxy resin and the modified epoxy resin to which make end hydroxyl-group content polyalkylene oxide, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, come to react with isocyanate, and is made to form into moisture powder

**3 Above-mentioned **1 **2 Technique used together

[0061]

In addition to the specific water-dispersion resin mentioned above, one sort, such as for example, acrylic resin, urethane system resin, polyester system resin, epoxy system resin, ethylene resin, an alkyd resin, phenol resin, and olefine resin, or two sorts or more may be blended as other water-dispersion resin and/or water soluble resin, and about 15mass% may be blended with a surface treatment constituent as an upper limit at a rate in all the inside of resin solid content.

[0062]

Next, the silane coupling agent which is the above-mentioned component (b) is explained. As this silane coupling agent, for example Vinyl methoxysilane, A vinyl ethoxy silane, vinyl trichlorosilane, vinyltrimetoxysilane, Vinyltriethoxysilane, beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimetoxysilane, Gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-glycidoxypolytriethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, a N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl TORIMEEKI gardenia fruit run, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, Gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, Gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, Gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, P-styryl trimethoxysilane, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-ureido propyl-triethoxysilane, Gamma-chloropropyltrimetoxysilane, bis (triethoxy silyl propyl) tetrasulfide, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, gamma-triethoxy silyl-N-(1, 3-dimethyl-butylidene) propylamine, N-(vinylbenzyl amine)-beta-aminoethyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane etc. can be mentioned, it is independent in these one sort, or two or more sorts can be mixed and used.

[0063]

In this invention, when a surface treatment constituent contains a silane coupling agent with a specific acid component, in order for white-rust-proof to improve, a reason which was explained previously can be considered.

Moreover, a silane coupling agent with the amino group is desirable especially as a reactant functional group from the viewpoint of having the water-dispersion resin of the above-mentioned component (a), and a functional group with high reactivity also in the above-mentioned silane coupling agent. As such a silane coupling agent, for example N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, a N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl TORIMEEKI gardenia fruit run, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, etc. are mentioned. Specifically "KBM-903" made from Shin-etsu Chemistry, "KBE-903", "KBM-603", "KBE-602", "KBE-603" (all are trade names), etc. can be used.

[0064]

the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid whose loadings of a silane coupling agent are the above-mentioned component (a) -- receiving -- the 1 - 300 mass section -- it is preferably appropriate the 5 - 100 mass section and to consider as 15 - 50 mass section still more preferably. The loadings of a silane coupling agent are inferior in corrosion resistance in under 1 mass section, on the other hand, since sufficient coat cannot be formed if the 300 mass sections are exceeded,

the effectiveness which raises adhesion and barrier property with water-dispersion resin cannot be demonstrated, but corrosion resistance falls.

[0065]

Next, the phosphoric acid and/or hexafluoro metal acid which are the above-mentioned component (c) have the operation which it acts [operation] on an inactive plating surface of metal, and activates a plating surface of metal. This phosphoric acid and a hexafluoro metal acid may be used independently, respectively, and may be used together.

Although especially the class of hexafluoro metal acid is not limited, the hexafluoro metal acid containing one or more sorts of elements especially chosen from Ti, Si, and Zr, such as titanic-acid fluoride, fluoride zirconic acid, and *** fluoric acid, is desirable, and these one sort or two sorts or more can be used.

[0066]

the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid whose loadings of a phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid are the above-mentioned component (a) -- receiving -- the sum total -- 0.1 - 80 mass section -- it is preferably appropriate 1 - 60 mass section and to consider as 5 - 50 mass section still more preferably. Since the meltable component of a coat will increase, and corrosion resistance falls, it is not [be / it / if / the loadings of a phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid are inferior in corrosion resistance in under the 0.1 mass section and 80 mass sections are exceeded on the other hand,] desirable.

[0067]

Water-soluble phosphate can be blended with a surface treatment constituent if needed for the purpose of corrosion-resistant improvement. As this water-soluble phosphate, one sort of metal salts, such as orthophosphoric acid, a pyrophosphoric acid, polyphosphoric acid, and a metaphosphoric acid, or two sorts or more can be used, for example. Moreover, one or more sorts of the salt (for example, phytic acid, a phytic acid salt, phosphonic acid, phosphonate, and these metal salts) of an organic phosphoric acid may be added. Moreover, the first phosphate is suitable from fields, such as the stability of a surface treatment constituent, also in them.

There is no definition also with a special phosphate's in inside of coat existence gestalt, and it does not ask [a crystal or] whether it is amorphous. Moreover, there is no constraint special also about the ionicity of the phosphate in the inside of a coat and solubility. It is thought by blending water-soluble phosphate that the reason whose corrosion resistance improves is for water-soluble phosphate to form a precise poorly soluble compound at the time of coat formation.

[0068]

Although a silane coupling agent is carrying out a chemical bond to both the activated plating metal and coat formation resin as stated previously, and the outstanding adhesion and the corrosion resistance of a plating metal and coat formation resin are acquired, an inactive part exists in a plating surface of metal unescapable, and the rust-proofing effectiveness cannot be enough demonstrated to such an inactive site that it is hard to produce the above-mentioned chemical bond. Water-soluble phosphate forms a precise poorly soluble compound to the part of such a plating coat at the time of coat formation. That is, pH rises by the plating coat / surface treatment constituent interface with the dissolution of the plating coat by the phosphoric-acid ion of water-soluble phosphate, consequently the precipitate coat of water-soluble phosphate is formed, and this contributes to corrosion resistance improvement.

[0069]

Moreover, from a thing viewpoint of acquiring the especially excellent corrosion resistance, especially as a cation kind of water-soluble phosphate, aluminum, Mn, nickel, and Mg are desirable and it is desirable to use the water-soluble phosphate containing one or more sorts of elements chosen from these. As such water-soluble phosphate, for example, the first aluminium phosphate, the first phosphoric-acid manganese, the first phosphoric-acid nickel, and the first magnesium phosphate are mentioned, and the first aluminium phosphate is the most desirable also especially among these. Moreover, as for mole-ratio [of the cation component and 2OP5 component] [cation]/[P2O5], it is desirable that it is 0.4-1.0. Mole ratio [a cation] Since the poor solubility of a coat is spoiled for / [P2O5]

with the phosphoric acid of fusibility less than by 0.4 and corrosion resistance falls, it is not desirable. On the other hand, since processing liquid ammonia quality will be remarkably lost if 1.0 is exceeded, it is not desirable.

[0070]

the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid whose loadings of this water-soluble phosphate are the above-mentioned component (a) -- receiving -- the rate of solid content -- 0.1 - 60 mass section -- it is preferably appropriate 0.5 - 40 mass section and to consider as 1 - 30 mass section still more preferably. In under the 0.1 mass section, since the meltable component of a coat will increase, and corrosion resistance falls, it is not [be / it / if / the improvement effectiveness of corrosion resistance / loadings / of water-soluble phosphate / is not enough and exceeds 60 mass sections on the other hand,] desirable.

[0071]

A non-chromium system rust-proofing additive can be blended with a surface treatment constituent if needed for the purpose of corrosion-resistant improvement. By blending such a non-chromium system rust-proofing additive into a surface treatment constituent, the especially excellent anti-corrosiveness (self-remedy nature) can be obtained.

As for especially this non-chromium system rust-proofing additive, it is desirable to use one or more chosen from the following (e1) - (e5) inside.

(e1) Silicon oxide

(e2) Calcium or a lime compound

(e3) Poorly soluble phosphoric-acid compound

(e4) Molybdic-acid compound

(e5) The organic compound containing one or more sorts chosen from triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams of S atoms

The detail and corrosion prevention device of a non-[these (e1) - (e5)] chromium system rust-proofing additive are as follows.

[0072]

First, although colloidal silica and the dry type silica which are a particle silica as a component of the above (e1) can be used, it is desirable to use the calcium ion exchange silica which combined calcium with the front face especially from a corrosion resistance viewpoint.

As colloidal silica, the Snow tex Or made from Nissan Chemistry, 20, 30 and 40, and C and S (all are trade names) can be used, and it is AEROSIL made from Japanese Aerosil as fumed silica, for example. R971, R812, R811, R974, R202, R805, and 130,200,300,300CF (all are trade names) can be used.

Moreover, as a calcium ion exchange silica, it is SHIELDEX made from W.R.Grace&Co. C303, SHIELDEX AC3, SHIELDEX AC5 (all are trade names), SHIELDEX made from Fuji SHIRISHIA Chemistry, SHIELDEX SY710 (all are trade names) etc. can be used. These silicas control acceleration of corrosion by contributing to generation of the corrosion product of precise and stable zinc under corrosive environment, and forming this corrosion product in a plating front face precisely.

[0073]

Moreover, the above (e2) and especially the component of (e3) discover the anti-corrosiveness (self-remedy nature) which was excellent with a precipitate operation.

Any of a calcium oxide, a calcium hydroxide, and a calcium salt are sufficient as the lime compound which is the component of the above (e2), and these one sort or two sorts or more can be used for it. Moreover, a peach is good using the double salt containing cations other than calcium, such as calcium phosphate and zinc besides the simple salt which especially a limit does not have in the class of calcium salt, either, and contains only calcium as cations, such as a calcium silicate, a calcium carbonate, and calcium phosphate, and calcium phosphate magnesium, and calcium. this (e2) -- calcium more **** than zinc and aluminum which are a plating metal carries out the precedence dissolution at the bottom of corrosive environment, and a component blocks a defective part as OH- which this generated by the cathode reaction, and a precise poorly soluble product, and controls corrosion reaction. Moreover, when blended with the above silicas, calcium ion sticks to a front face, it neutralizes electrically and surface

charge is condensed. Consequently, a precise and poorly soluble protective film generates, corrosion blocks, and corrosion reaction is controlled.

[0074]

Moreover, poorly soluble phosphate can be used as a poorly soluble phosphoric-acid compound which is the above (e3). This poorly soluble phosphate contains the salt of all classes, such as simple salt and double salt. Moreover, definition may not be in the metal cation which constitutes it, and which metal cations, such as poorly soluble phosphoric-acid zinc, magnesium phosphate, calcium phosphate, and aluminum phosphate, are sufficient. Moreover, there is no definition in whenever [frame / of phosphoric-acid ion /, or condensation] etc., any of normal salt, 2 hydrogen salt, 1 hydrogen salt, or phosphite are sufficient, and normal salt contains all condensed phosphates, such as a polyphosphate besides an orthophosphate, further. Zinc and aluminum of the plating metal eluted by corrosion generate a precise and poorly soluble protective film by the phosphoric-acid ion and complexation reaction which were dissociated by hydrolysis, and these poorly soluble phosphorus compounds block a corrosion origin, and control corrosion reaction.

[0075]

Moreover, as a molybdic-acid compound of the above (e4), molybdate can be used, for example. Definition does not have this molybdate in whenever [that frame and condensation], for example, alt.molybdate, paramolybdate, metamolybdate, etc. are mentioned. Moreover, as double salt, phosphoric-acid molybdate etc. is mentioned including all salts, such as simple salt and double salt. A molybdic-acid compound discovers self-remedy nature according to the passivation effectiveness. That is, a corrosion origin is blocked by forming a precise oxide in a plating coat front face with dissolved oxygen under corrosive environment, and corrosion reaction is controlled.

[0076]

Moreover, as an organic compound of the above (e5), the following can be mentioned, for example. As triazoles, namely, 1, 2, 4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole, 3-mercaptop - 1, 2, 4-triazole, 5-amino-3-mercaptop - 1, 2, 4-triazole, 1H-benzotriazol, etc. again as thiols 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol, 2-mercaptop Benz imidazole, etc. again as thiadiazole 5-amino-2-mercaptop - 1, 3, 4-thiadiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, etc. again as thiazoles 2-N and N-diethylthio benzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole are mentioned for a tetraethylthiuram disulfide etc. as thiurams again; respectively. These organic compounds discover self-remedy nature according to an adsorption effect. That is, the zinc eluted by corrosion and aluminum block a corrosion origin by sticking to the polar group containing the sulfur which these organic compounds have, and forming an inactive coat, and control corrosion reaction.

[0077]

It is appropriate 0.1 - 50 mass section and to make preferably the loadings of a non-chromium system rust-proofing additive into 0.5 - 30 mass section at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid which are the above-mentioned component (a). In under the 0.1 mass section, since not only paintwork and workability fall, but corrosion resistance will fall if the corrosion-resistant improvement effectiveness after alkali-proof cleaning is not fully acquired but exceeds 50 mass sections on the other hand, the loadings of this non-chromium system rust-proofing additive are not desirable.

In addition, since two or more sort compound addition of the above (e1) of - (e5) and the rust-proofing additive may be carried out and a corrosion prevention operation of a proper is compound-ized in this case, respectively, more advanced corrosion resistance is acquired. Especially, the corrosion resistance which was excellent in this one or more sorts especially when [of the component of (e3), (e4), and (e5)] compound addition of all of the components of - (e3)-(e5) was carried out especially preferably is acquired, using a calcium ion exchange silica as a component of the above (e1).

[0078]

Moreover, in a surface treatment coat (and surface treatment constituent), one sort, such as other oxide particles, molybdophosphate (for example, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, titanium oxide, cerium oxide, antimony oxide, etc.) (for example, molybdophosphoric acid aluminum etc.), and organic

inhibitor (for example, a hydrazine and its derivative, thiol compounds, thio carbamate, etc.), or two sorts or more can be added as a corrosion inhibitor.

[0079]

Furthermore, the need is accepted. In a surface treatment coat (and surface treatment constituent) as an additive An organic color pigment (for example, a condensed multi-ring system organic pigment, a phthalocyanine system organic pigment, etc.), Coloring colors (for example, water-soluble azo metal color etc.), an inorganic pigment a (titanium oxide etc. and conductivity) pigment (for example, zinc and aluminum --) [for example,] Metal powder, such as nickel, Lynn-zized iron, antimony dope mold tin oxide, etc. can add one sort, such as coupling agents (for example, titanium coupling agent etc.) and a melamine cyanuric acid addition product, or two sorts or more.

Desiccation thickness sets preferably to 0.1-0.8 micrometers 0.01-1.0 micrometers of surface treatment coats formed with the surface treatment constituent containing the above components. Desiccation thickness has inadequate corrosion resistance in less than 0.01 micrometers, and on the other hand, if it exceeds 1.0 micrometers, conductivity and workability will fall.

[0080]

Next, the concrete coat structure of the surface treatment coat described above is explained.

The coat structure of the surface treatment coat formed in the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate in this invention The amorphous compound layer containing P, Zn, or/and aluminum and O, The specific epoxy group content resin which denaturalized with the hydrazine derivative of the upper layer, Namely, the polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), It is what consists of a hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and an organic resin matrix layer which makes a matrix the water-dispersion resin which active hydrogen content compounds (D) other than this hydrazine derivative (C) were made to react if needed further, and was obtained. The deposit compound which contains P, Zn, or/and aluminum and O in a coat (an amorphous compound layer or/and organic resin matrix layer), and the deposit compound which contains P, Zn, or/and aluminum, Si and O still more preferably are contained preferably. This surface treatment coat does not contain chromium at all.

[0081]

in order to give the corrosion resistance (white-rust-proof) which was excellent in substrate plating steel plates, such as a zinc system plating steel plate, with the chromium free coat, it stated previously -- as **1 With organic resin, the advanced barrier layer used as the diffusion barrier of a corrosion factor is formed, and a cathode reaction is controlled.

**2 A precise inactive layer (reaction layer) is formed in a plating coat surface by the reaction of a surface treatment constituent and a plating coat surface, and an anode reaction is controlled according to an inactivation operation of the plating coat front face by this inactive layer.

Things are effective and it is to a pan,

**3 It reacts with the deficit part (or breakage) of the above-mentioned inactive layer, this is restored, and it has the self-remedy matter which makes prehension and refractory metal ions, such as zinc ion which it is going to elute from the part, (that is, it has self-remedy nature).

Things are effective.

[0082]

According to the above-mentioned surface-preparation coat which the surface treated steel sheet of this invention has, it is advanced barrier property () by the organic resin matrix layer by the side of the upper layer. [above-mentioned **1] While ***** is given; it is an inactivation operation () of a plating coat surface by the amorphous compound layer by the side of a lower layer. [above-mentioned **2] It is self-remedy nature () by the deposit compound which ***** is given and is contained in a coat still more preferably. [above-mentioned **3] ***** will be given and advanced corrosion resistance will be given to a surface treated steel sheet by these complex operations.

concentration of the amorphous compound which generated the above-mentioned amorphous compound layer when a surface treatment constituent and a plating coat surface reacted -- it consists of a compound containing Zn which is a layer thru/or a coat and is a plating coat component, Zn originating in aluminum, or/and aluminum. the case where a plating steel plate is a zinc system plating steel plate -- the description on the presentation of the above-mentioned amorphous compound -- a mol [P / Zn,] -- more specifically, it is in containing and the point that mole-ratio [of Zn and P] [Zn]/[P] is 0.9-1.4. It is presumed that this compound is a compound (for example, ZnHPO₄.2H₂O) of the second phosphate system.

[0083]

It is thought that the white-rust-proof which was excellent by forming such an amorphous compound layer is obtained because the anode reaction in connection with generating of white rust is controlled even if a corrosion factor runs through the barrier layer by the side of the upper layer (organic resin matrix layer) and it reaches the front face of a plating coat when this amorphous compound layer inactivates a plating layer surface as already stated.

As for the thickness of this amorphous compound layer, it is desirable that it is 10nm or more from a corrosion resistance point.

In order to make an amorphous compound layer form positively, it is desirable to perform heat-treatment after applying a surface treatment constituent by the induction-heating method (induction heating furnace). This is because it is heated from a steel plate side, so the reaction of a plating coat and a surface treatment constituent is promoted and it becomes conditions advantageous to generation of an amorphous compound layer in heating by the induction-heating method.

[0084]

The surface treatment coat contains the silane compound which usually originates in the silane coupling agent contained in a surface treatment constituent. In addition, this silane compound is included also when contained by the presentation as a silane coupling agent.

Moreover, in order for a surface treatment coat to give advanced white-rust-proof, it is desirable that a surface treatment coat contains a specific deposit compound. This deposit compound is an amorphous deposit compound containing P, Zn, or/and aluminum and O, and when this deposit compound contains Si further, the white-rust-proof improvement effectiveness is heightened more. Zn contained in this deposit compound and aluminum originate in Zn and aluminum which are a plating coat component, and it originates in the silane coupling agent by which Si is contained in a surface treatment constituent.

[0085]

It is thought that it is mainly a resultant (compound) with an acid component, and the above-mentioned deposit compound can be made to generate in a coat by [which is among the plating metal which dissolved from the plating coat, and a surface treatment constituent] including the acid components (phosphoric acid etc.) of optimum dose in a surface treatment constituent (deposit). Moreover, the silane coupling agent component in a surface treatment constituent is incorporated in a compound, and the deposit compound which contains Si among the above-mentioned sludges can be made to generate in a coat, when such a deposit compound also rationalizes the addition of the silane coupling agent in a surface treatment constituent (an addition is comparatively used as many eyes) (deposit).

[0086]

Although the reason whose white-rust-proof improves when the above-mentioned deposit compound contains in a surface-treatment coat is necessarily not clear, acid components, such as phosphoric-acid ion eluted from the deposit compound, combine with metal ions, such as zinc ion eluted from the plating coat in the corrosion process, an insoluble compound is generated, and it is presumed that it is for forming a stable precipitate protective film and controlling corrosion (self-remedy nature being demonstrated).

Moreover, although the reason the white-rust-proof which was more excellent by containing Si in a deposit compound is obtained is not necessarily clear, either, that the solubility of the deposit compound under corrosive environment increases by content of Si, and when Si in a deposit compound is incorporated by the amorphous compound layer, factors, like a resultant with metal ions, such as zinc

ion eluted from a plating coat in a corrosion process, becomes stability more can be considered. the deposit compound which a surface treatment coat usually contains when a plating steel plate is a zinc system plating steel plate -- a mol [P / Zn,] -- it contains. Mole-ratio [of Zn and P] [Zn]/[P] is 0.9-1.4, and, more specifically, it is presumed that this compound is a compound (for example, ZnHPO₄.2H₂O) of the second phosphate system.

[0087]

the case where the deposit compound whose mole-ratio [of Zn and P] [Zn]/[P] is less than 1.0 is deposited in a surface treatment coat on the other hand -- a mol [P / Zn,], compared with the case where the included deposit compound is deposited, white-rust-proof improves more. This mole ratio [Zn] / [P] is presumed that less than 1.0 deposit compound is a compound of the first phosphate (for example, Zn (H₂PO₄)₂andH₂O) subject melttable in water. Although the reason the white-rust-proof which was excellent especially by depositing such a compound is obtained is not necessarily clear, this deposit compound reacts with metal ions, such as zinc ion which it is going to elute from the deficit part of an amorphous compound layer, it is forming the second poorly soluble phosphate (for example, the second phosphoric-acid zinc), and it is presumed that it is for achieving the advanced function as self-remedy matter.

[0088]

As stated previously, 0.01-2.0 micrometers of thickness of the surface treatment coat described above are 0.1-1.5 micrometers preferably. Moreover, a non-chromium system rust-proofing additive, solid lubricant, etc. can be made to contain in a surface treatment coat, as stated previously.

Moreover, the surface treatment constituent for forming a surface treatment coat needs to be the thing of an aqueous intermediaition system in order to make a compound layer (amorphous compound layer) and a deposit compound which were mentioned above generate, therefore water-dispersion resin is used as organic resin.

[0089]

Next, the detail of the measuring method of a coat presentation of the surface treatment coat mentioned above is explained. As for the quantum value of a local presentation of the transmission electron microscope used widely now and the coat cross section for which it asked with the energy dispersive X-ray analyzer, the actual condition changes with the creation approach of a cross-section sample, the Measuring condition of data, a data processing method, a quantum amendment numerical orientation method, etc. This **1 the quantum count based on the theoretical count which does not use a standard sample since it is substantially impossible to prepare serially the standard sample for elemental analyses suitable for a strange sample observable [with a transmission electron microscope] -- not adopting -- it does not obtain but the computation model for it is various -- **2 The quantum count approach of the relative concentration of the heavy element more than Na to the light element below Na is based on the reason of not being established globally. In addition to such a situation, the processing method of the characteristic X ray from other than the measuring object part resulting from the configuration of a cross-section sample, the susceptor of a cross-section sample, etc. also influences a quantum result greatly.

[0090]

So, the following approaches were used for measurement of the above-mentioned coat presentation in this invention. First, the micro sampling device attached to convergence ion beam machining equipment (Focused Ion Beam: FIB) FB2000A by Hitachi, Ltd. was used for creation of the cross-section sample for transmission electron microscopes. In addition, in order to protect this from the damage by ion beam exposure in advance of FIB processing in the front face of the test piece of the surface treated steel sheet which creates a cross-section sample, 200nm order flash plate vacuum evaporationo of the protective coat of C was carried out, and about 100nm spatter coating of the protective coat of Au was further carried out on it. After covering C protective coat around 500nm further using the chemistry gaseous-phase vacuum evaporationo (CVD) device of FIB processing equipment, logging processing of a cross-section sample was performed in the front face of the cross-section sample logging part of the test specimen introduced into FIB processing equipment. The cross-section sample taken out using the micro

sampling device was finished to the thickness suitable for transmission electron microscope observation, after fixing to the straight-line part of the meniscus-like special mesh made from Mo using the CVD device.

Thus, energy dispersive X-ray analyzer Phoenix equipped with the Super-UTW mold detector attached to transmission electron microscope CM20FEG and this made from Philips which carried the field emission mold electron gun made from EDAX was used for the component analysis of the created cross-section sample. In addition, each acceleration voltage at the time of microscope image observation and elemental analysis was set to 200kV.

[0091]

The presentation of an amorphous compound layer and a deposit compound asked from the spectrum data collected from these locations by performing a background cut-off, peak resolution, and quantum amendment count. Since the reinforcement (network reinforcement) of the net in a light element region may not be appropriately calculated if background processing is automatically performed in that case, the energy location where a peak does not appear was specified by the manual, and it processed by the manual background method which connects this (clearance). In peak resolution, characteristic X ray, such as Mo and Au resulting from Mo mesh used as susceptor of a cross-section sample or the protective layer of Au, and Ga resulting from FIB processing, was also taken into consideration. Each quantum count was performed using the characteristic X ray of the K series of each element contained in a chemical conversion coat. In addition, amendment count was performed by thin film approximation, and the model of Zaluzec was used for the correction factor (the so-called KAB factor).

It can ask for the amorphous compound layer of a surface treatment coat, and the mole ratio of Zn and P of a deposit compound as a ratio of the atomic concentration of Zn and P for which carried out in this way and it asked.

[0092]

Next, the upper coat (organic coat) formed in the upper part of the above-mentioned surface treatment coat as the second layer coat is explained.

Besides, the principal component of a resin constituent consists of a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) which has active hydrogen, and coat formation organic resin (E), a part, or all the compounds of a layer coat is [coat thickness] the coats which are 0.5-2.0 micrometers. Besides, a layer coat does not contain chromium at all, either.

[0093]

If it is resin which it can react with the active hydrogen content compound (F) with which a part or all compounds consist of a hydrazine derivative (G) which has active hydrogen as a class of coat formation organic resin (E), and an active hydrogen content compound (F) can combine with coat formation organic resin by reactions, such as addition and condensation, and can form a coat appropriately, there will be no special constraint. As this coat formation organic resin (E), an addition product or a condensate of an epoxy resin, a modified epoxy resin, polyurethane resin, polyester resin, alkyd resin, the acrylic copolymer resin, a polybutadiene resin, phenol resin, and these resin etc. can be mentioned, it is independent in one of sorts of these, or two or more sorts can be mixed and used, for example.

[0094]

Moreover, as coat formation organic resin (E), the epoxy group content resin (H) which contains an epoxy group in resin from points, such as reactivity, an ease of a reaction, and anti-corrosiveness, is especially desirable. It reacts with the active hydrogen content compound (F) with which a part or all compounds consist of a hydrazine derivative (G) which has active hydrogen as this epoxy group content resin (H). An active hydrogen content compound (F) can combine with coat formation organic resin by reactions, such as addition and condensation. And if it is resin which can form a coat appropriately, there will be no special constraint. For example, an epoxy resin, a modified epoxy resin, an epoxy group content monomer and copolymerized acrylic copolymer resin, An addition product or a condensate of the polybutadiene resin which has an epoxy group, the polyurethane resin which has an epoxy group, and these resin etc. can be mentioned, it is independent, or two or more sorts can be mixed and one sort of these epoxy group content resin can be used.

Moreover, an epoxy resin and especially a modified epoxy resin are suitable from the adhesion on the front face of plating, and a corrosion resistance point also in these epoxy group content resin (H).

Moreover, also in it, the thermosetting epoxy resin and thermosetting modified epoxy resin which have the cutoff nature which was excellent to corrosion factors, such as oxygen, are the optimal, and it is advantageous especially when making coating weight of a coat into a low, in order to obtain especially advanced conductivity and spot welding nature.

[0095]

Make polyphenol, such as bisphenol A, Bisphenol F, and a novolak mold phenol, and epihalohydrin, such as epichlorohydrin, react, and come to introduce a glycidyl group, or polyphenol is made to react to this glycidyl group installation resultant further as the above-mentioned epoxy resin, an aliphatic series epoxy resin, an alicycle group epoxy resin, etc. are mentioned to the aromatic series epoxy resin and pan which make molecular weight come to increase, it is independent about these one sort, or two or more sorts can be mixed and used. When it needs film-forming [in low temperature], it is suitable for especially these epoxy resins that number average molecular weight is 1500 or more.

[0096]

The epoxy acrylate resin which denaturalized of the polymerization nature partial saturation monomer component containing epoxy ester resin, an acrylic acid, or a methacrylic acid etc. to which could mention the resin which made various modifiers react to the epoxy group or hydroxyl group in the above-mentioned epoxy resin as the above-mentioned modified epoxy resin, for example, the drying-oil fatty acid was made to react, the urethane modified epoxy resin to which the isocyanate compound was made to react can be illustrated.

[0097]

The resin which compounded the polymerization nature partial saturation monomer component which makes indispensable the above-mentioned epoxy group content monomer, the partial saturation monomer which has an epoxy group as copolymerized acrylic copolymer resin, acrylic ester, or methacrylic ester by the solution polymerization method, the emulsion polymerization method, or the suspension-polymerization method can be mentioned.

As the above-mentioned polymerization nature partial saturation monomer component, for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, n-, iso-, or tert-butyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, C1 - 24 alkyl ester of acrylic acids, such as DESHIRU (meta) acrylate and lauryl (meta) acrylate, or a methacrylic acid; An acrylic acid, A methacrylic acid, styrene, vinyltoluene, acrylamide, acrylonitrile, C1 - 4 alkyl-ether ghost; N of N-methylol(metha)acrylamide and N-methylol(metha)acrylamide, N-diethylamino ethyl methacrylate, etc. can be mentioned.

[0098]

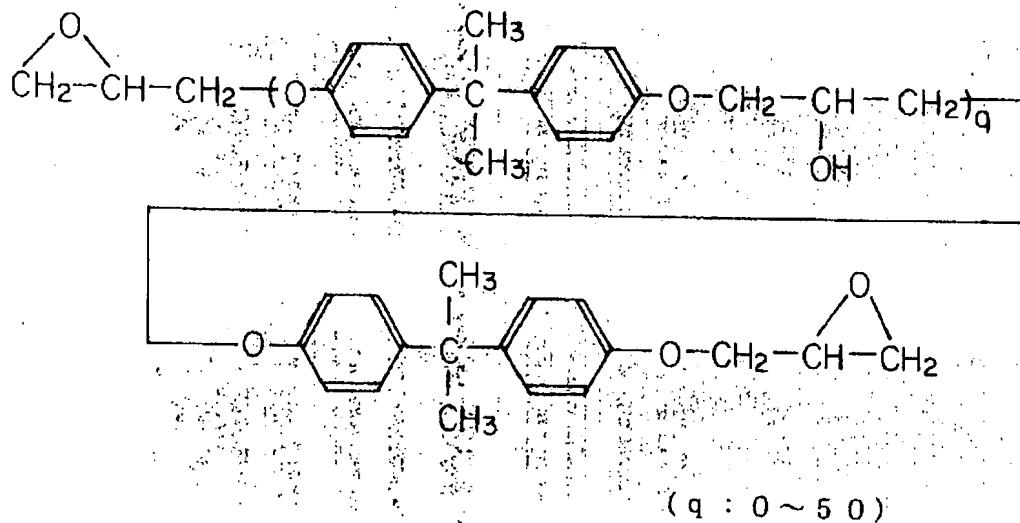
Moreover, as a partial saturation monomer which has an epoxy group, if glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, 3, and 4-epoxycyclohexylmethyl (meta) acrylate etc. has an epoxy group and a polymerization nature partial saturation radical, there will be no special constraint.

Moreover, this epoxy group content monomer and the copolymerized acrylic copolymer resin can also be used as the resin denatured by polyester resin, the epoxy resin, phenol resin, etc.

[0099]

Especially a desirable thing is resin which has the chemical structure shown in the bottom type which is the resultant of bisphenol A and epihalohydrin as said epoxy resin, and since especially this epoxy resin is excellent in corrosion resistance, it is desirable.

[Formula 2]



The manufacturing method of such a bisphenol A mold epoxy resin is widely known in this industry. moreover, the above-mentioned chemical structure type -- setting -- q -- 0-50 -- desirable -- 1-40 -- it is 2-20 especially preferably.

In addition, coat formation organic resin (E) may be organic solvent dissolution mold, organic solvent distributed-process-input-output-equipment, aqueous solution type, and moisture powder type any.

[0100]

At this invention, it aims at giving a hydrazine derivative into the molecule of coat formation organic resin (E), and, for this reason, some active hydrogen content compounds [at least] (F) (preferably all) need to be the hydrazine derivative (G) which has active hydrogen.

Although a thing as shown below as that epoxy group and an active hydrogen content compound (F) which reacts can be illustrated and these one sort or two sorts or more can be used when coat formation organic resin (E) is epoxy group content resin, it is required to be the hydrazine derivative with which some active hydrogen content compounds [at least] (F) (preferably all) have active hydrogen also in this case.

- The hydrazine derivative which has active hydrogen
- The amine compound of the 1st class which has active hydrogen, or the 2nd class
- Organic acids, such as ammonia and a carboxylic acid
- Hydrogen halides, such as a hydrogen chloride
- Alcohols, thiols
- The 4th class chlorination agent which is the mixture of the hydrazine derivative or tertiary amine which does not have active hydrogen, and an acid

[0101]

As a hydrazine derivative (G) which has said active hydrogen, the following can be mentioned, for example.

**1 Hydrazide compounds, such as KARUBO hydrazide, propionic-acid hydrazide, salicylic-acid hydrazide, adipic-acid dihydrazide, sebacic-acid dihydrazide, dodecanoic acid dihydrazide, isophthalic acid dihydrazide, thio KARUBO hydrazide, 4, and 4'-oxybis benzene sulfonylhydrazide, a benzophenone hydrazone, and amino polyacrylamide;

**2 Pyrazole compounds, such as a pyrazole, 3, 5-dimethylpyrazol, a 3-methyl-5-pyrazolone, and 3-amino-5-methyl pyrazole;

[0102]

**3 1, 2, 4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole, 4-amino - 1, 2, 4-triazole, 3-mercaptopo - 1, 2, 4-triazole, 5-amino-3-mercaptopo - 1, 2, 4-triazole, 2, 3-dihydro-3-oxo-- 1, 2, 4-triazole, 1H-benzotriazol, 1-hydroxy benzotriazol (one hydrate), 6-methyl-8-hydroxy triazolo pyridazine, 6-phenyl-8-hydroxy triazolo pyridazine, 5-hydroxy-7-methyl - Triazole compounds, such as 1, 3, and 8-TORIAZA indolizine; [0103]

**4 5-phenyl - 1, 2, 3, 4-tetrazole, 5-mercaptopo-1-phenyl. Tetrazole compounds, such as 1, 2, 3, and 4-tetrazole;

**5 5-amino-2-mercaptopo Thiadiazole compounds, such as 1, 3, 4-thiadiazole, and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole;

**6 Pyridazine compounds, such as maleic hydrazide, 6-methyl-3-pyridazone, 4, 5-dichloro-3-pyridazone, 4, 5-dibromo-3-pyridazone, the 6-methyl -4, and 5-dihydro-3-pyridazone [0104]

Moreover, especially the pyrazole compound and triazole compound that have the cyclic structure of a five-membered ring or six membered rings, and have a nitrogen atom in cyclic structure also in these are suitable. These hydrazine derivatives are independent in one sort, or can mix and use two or more sorts.

[0105]

As an example of representation of the amine compound which has the above-mentioned active hydrogen which can be used as some active hydrogen content compounds (F), the following can be mentioned, for example.

**1 Compound which was made to carry out the pyrogenetic reaction of the 1st class amino group of the amine compound containing the one 2nd class amino groups, such as diethylenetriamine, hydroxyethylamino ethylamine, ethylamino ethylamine, and methylamino propylamine; and the one or more 1st class amino groups to a ketone, an aldehyde, or a carboxylic acid at the temperature of about 100-230 degrees C, and denaturalized to aldimine, ketimine, oxazoline, or imidazoline; [0106]

**2 The 2nd class monoamines, such as diethylamine, diethanolamine, and G n- or -iso-propanolamine, N-methylethanol amine, and N-ethyl ethanolamine;

**3 Secondary amine content compound which was made to add mono-alkanolamine like monoethanolamine, and dialkyl (meta) acrylamide by the Michael addition reaction, and was obtained;

**4 Compound which denaturalized the 1st class amino group of alkanolamines, such as monoethanolamine, a neo pentanol amine, 2-amino propanol, 3-amino propanol, and 2-hydroxy-2' (amino propoxy) ethyl ether, to ketimine;

[0107]

Since the hydrazine derivative or tertiary amine in which the above-mentioned 4th class chlorination agent which can be used as some active hydrogen content compounds (F) does not have active hydrogen does not have an epoxy group and reactivity in itself, in order to enable an epoxy group and the reaction of these, it is taken as mixture with an acid. The 4th class chlorination agent reacts with an epoxy group under existence of water if needed, and forms epoxy group content resin and the 4th class salt.

Any of inorganic acids, such as organic acids, such as an acetic acid and a lactic acid, and a hydrochloric acid, are sufficient as the acid used in order to obtain the 4th class chlorination agent. Moreover, 3,6-dichloro pyridazine etc. can be mentioned as a hydrazine derivative which does not have active hydrogen used in order to obtain the 4th class chlorination agent, and dimethylethanolamine, triethylamine, a trimethylamine, a triisopropyl amine, methyldiethanolamine, etc. can be mentioned as tertiary amine, for example.

[0108]

The resultant with the active hydrogen content compound (F) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (G) which has active hydrogen makes coat formation organic resin (E) and 10-300 degrees C (F) of active hydrogen content compounds react at 50-150 degrees C preferably for about about 1 to 8 hours, and is acquired.

This reaction may be performed by adding an organic solvent, and especially the class of organic solvent to be used is not limited. For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone,

Ketones, such as a dibutyl ketone and a cyclohexanone; Ethanol, a butanol, 2-ethylhexyl alcohol, benzyl alcohol, ethylene glycol, Ethylene glycol mono-isopropyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, The ethylene glycol mono-hexyl ether, propylene glycol, Propylene glycol monomethyl ether, a diethylene glycol, Alcohols and ether containing hydroxyl groups, such as diethylene glycol monoethyl ether and the diethylene-glycol monobutyl ether; Ethyl acetate, Ester, such as butyl acetate and ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate; aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, etc. can be illustrated and these one sort or two sorts or more can be used. Moreover, from fields, such as solubility with an epoxy resin, and a paint film plasticity, especially the solvent of a ketone system or an ether system is desirable in these.

[0109]

As for the rate of a compounding ratio with the active hydrogen content compound (F) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (G) which has active hydrogen, it is desirable at a rate of solid content 0.5 - 20 mass section and to make an active hydrogen content compound (F) into 1.0 - 10 mass section preferably especially to the coat formation organic (resin E) 100 mass section.

moreover, when coat formation organic resin (E) is epoxy group content resin (H) The rate of a compounding ratio of epoxy group content resin (H) and an active hydrogen content compound (F) the ratio [active hydrogen of the number of the active hydrogen radicals of an active hydrogen content compound (F), and the number of the epoxy groups of epoxy group content resin (H) -- the base -- number of /epoxy groups] -- 0.01-10 -- it is more preferably appropriate from points, such as corrosion resistance, 0.1-8, and to be referred to as 0.2-4 still more preferably.

[0110]

moreover, the rate of a hydrazine derivative (G) of having active hydrogen in an active hydrogen content compound (F) -- 10 - 100-mol % -- more -- desirable -- 30 - 100-mol % and a pan -- it is appropriate to consider as 40 - 100-mol % preferably. The rate of a hydrazine derivative (G) of having active hydrogen cannot give rust-proofing function sufficient less than [10 mol %] for an organic coat, but the rust-proofing effectiveness acquired becomes practically equal with the case where coat formation organic resin and a hydrazine derivative are used having only mixed.

[0111]

In order to form precise barrier layer anodic oxide coating in this invention, it is desirable to blend a curing agent into a resin constituent and to carry out heat hardening of the organic coat (the upper coat). As the hardening approach in the case of forming a resin constituent coat (1) The hardening approach of using the urethane-ized reaction of isocyanate and the hydroxyl group in base resin, (2) Melamine, The etherification reaction between the hydroxyl groups in the alkyl ether-ized amino resin which makes the monohydric alcohol of carbon numbers 1-5 come to react to some or all of a methylol compound that makes formaldehyde come to react to one or more sorts chosen from a urea and benzoguanamine, and base resin Although hardening approach ** to be used is suitable, especially the thing for which the urethane-ized reaction of isocyanate and the hydroxyl group in base resin is made into a main reaction is suitable.

[0112]

The poly isocyanate compound used by the hardening approach of the above (1) is a compound which carried out the partial reaction of the aliphatic series and the alicycle group (heterocycle is included) who have at least two isocyanate radicals in 1 molecule, aromatic series isocyanate compounds, or those compounds with polyhydric alcohol. As such a poly isocyanate compound, the following can be illustrated, for example.

**1 m- or p-phenylene diisocyanate, 2, and 4-, or 2, 6-tolylene diisocyanate, o- or p-xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, dimer acid diisocyanate, isophorone diisocyanate

[0113]

2 Above-mentioned **1 The compound with which it is the resultant of *** independent, or those mixture and polyhydric alcohol (tetravalent alcohol [, such as trihydric alcohol; pentaerythritol], such as dihydric alcohol; glycerols, such as ethylene glycol and propylene glycol, and trimethylol

propane; 6 ** alcohol, such as a sorbital and dipentaerythritol etc.), and at least two isocyanates remain in 1 molecule

These poly isocyanate compounds are independent about one sort, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0114]

moreover -- as the protective agent (block agent) of the poly isocyanate compound -- for example

**1 Aliphatic series monoalcohol, such as a methanol, ethanol, propanol, a butanol, and octyl alcohol

**2 The mono-ether, such as the mono-ether of ethylene glycol and/or a diethylene glycol, for example, methyl, ethyl, propyl (n-, -, iso), and butyl (n-, iso, sec)

**3 Aromatic alcohol, such as a phenol and cresol

**4 Oximes, such as the aceto oxime and methyl ethyl ketone oxime

**** can be used and the poly isocyanate compound protected by stability under ordinary temperature at least can be obtained by making these one sort or two sorts or more, and said poly isocyanate compounds react.

[0115]

It is appropriate $(E)/(I)=95 / 5 - 55/45$ (weight ratio of a nonvolatile matter), and to blend such a poly isocyanate compound (I) preferably to coat formation organic resin (E) at a rate of $(E)/(I)=90 / 10 - 65/35$ as a curing agent. There is absorptivity in the poly isocyanate compound, and if this is blended exceeding $(E)/(I)=55/45$, the adhesion of the upper coat will be degraded. Furthermore, when finishing paint is performed on the upper coat, the unreacted poly isocyanate compound will move into a paint film, and it will cause hardening inhibition and poor adhesion of a paint film. As for the loadings of such a viewpoint to the poly isocyanate compound (I), it is desirable to carry out to or less $(E)/(I)=55/45$.

[0116]

In addition, although coat formation organic resin (E) fully constructs a bridge by addition of the above cross linking agents (curing agent), in order to increase low-temperature cross-linking further, it is desirable to use a well-known hardening accelerator catalyst. As this hardening accelerator catalyst, N-ethyl morpholine, a dibutyl tin JIRAU rate, naphthenic-acid cobalt, the 1st tin of chlorination, zinc naphthenate, a bismuth nitrate, etc. can be used, for example.

Moreover, when using epoxy group content resin, for example for coat formation organic resin (E), resin, such as a well-known acrylic, alkyd, and polyester, can also be mixed and used with epoxy group content resin with an eye on some object disposition top, such as adhesion.

[0117]

The upper coat can be made to contain a non-chromium system rust-proofing additive if needed for the purpose of corrosion-resistant improvement. The more excellent anti-corrosiveness can be obtained by making such a non-chromium system rust-proofing additive contain in the upper coat.

As for especially this non-chromium system rust-proofing additive, it is desirable to use one or more chosen from the following (e1) - (e5) inside.

(e1) Silicon oxide

(e2) Calcium or a lime compound

(e3) Poorly soluble phosphoric-acid compound

(e4) Molybdic-acid compound

(e5) The organic compound containing one or more sorts chosen from triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams of S atoms

The detail and corrosion prevention device of a non-[these (e1) - (e5)] chromium system rust-proofing additive are as having described the surface treatment coat previously.

[0118]

It is appropriate for the loadings of a non-chromium system rust-proofing additive 0.1 - 50 mass section and to consider as 0.5 - 30 mass section preferably at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of the resin constituent for coat formation. In under the 0.1 mass section, since not only paintwork, workability, and weldability fall, but corrosion resistance will fall if the corrosion-resistant improvement effectiveness after alkali-proof cleaning is not fully acquired but exceeds 50 mass sections

on the other hand, the loadings of this non-chromium system rust-proofing additive are not desirable. In addition, since two or more sort compound addition of the above (e1) of - (e5) and the rust-proofing additive may be carried out and a corrosion prevention operation of a proper is compound-ized in this case, respectively, more advanced corrosion resistance is acquired. Especially, the corrosion resistance which was excellent in this one or more sorts especially when [of the component of (e3), (e4), and (e5) compound addition of all of the components of - (e3) (e5) was carried out especially preferably is acquired, using a calcium-ion exchange silica as a component of the above (e1).

[0119]

Into the upper coat, it adds to the above-mentioned rust-proofing addition component. Moreover, as a corrosion inhibitor other oxide particles (for example, an aluminum oxide and a zirconium dioxide --) Molybdophosphate, such as titanium oxide, cerium oxide, and antimony oxide A (molybdophosphoric acid aluminum etc. and organic) phosphoric acid and its salt [for example,] for example, phytic acid, a phytic acid salt, phosphonic acid, and phosphonate -- And these metal salts, an alkali-metal salt, an alkaline earth metal salt, etc. can add one sort, such as organic inhibitor (for example, a hydrazine derivative, thiol compounds, dithiocarbamate, etc.), or two sorts or more.

[0120]

Into the upper coat, further, if needed, solid lubricant can be blended in order to raise the workability of a coat.

As solid lubricant applicable to this invention, the following is mentioned and these one sort or two sorts or more can be used, for example.

- (1) Polyolefine wax and paraffin wax; for example, polyethylene wax, synthetic paraffin, native paraffin, micro wax, chlorinated hydrocarbon, etc.
- (2) Fluororesin particle: (Pori polytetrafluoroethylene resin etc.), for example, poly fluoro ethylene resin, the Pori polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride resin, etc.

[0121]

moreover -- in addition, a fatty-acid amide system compound (for example, octadecanamide --) A palmitic-acid amide, methylenebisstearamide, ethylene-bis-stearamide, Oleic amide, an ESHIRU acid amide, an alkylene screw fatty-acid amide, etc., metal soap (for example, calcium stearate and lead stearate --) One sort, such as metallic sulfide [, such as lauric-acid calcium and palmitic-acid calcium, (for example, molybdenum disulfide, tungsten disulfide, etc.), graphite, and graphite fluoride, boron nitride, a polyalkylene glycol, and an alkali-metal sulfate, or two sorts or more may be used.

[0122]

Also in the above solid lubricant, polyethylene wax and a fluororesin particle (even inside Pori polytetrafluoroethylene resin particle) are suitable especially.

As polyethylene wax, it is auction dust by Hoechst A.G., for example, 9615A, Auction dust 3715, auction dust 3620, auction dust 3910 (all are trade names), Mitsuhiro -- Formation -- Sun Wacks of make 131-P and Sun Wacks 161-P (all are trade names) -- CHEMIPEARL made from Mitsui Petrochemistry W-100, CHEMIPEARL W-200, CHEMIPEARL W-500, CHEMIPEARL W-800, CHEMIPEARL W-950 (all are trade names) etc. can be used.

[0123]

Moreover, as a fluororesin particle, a tetrafluoroethylene particle is the most desirable, for example, it is RUBURON by Daikin Industries, LTD. L-2, RUBURON L-5 (all are trade names), Mitsui and1200 by E. I. du Pont de Nemours & Co. (all are trade names), Fluon dispersion by Asahi-ICI Fluoropolymers Co., Ltd. AD1, Fluon dispersion AD2, Fluon L141J, Fluon L150J, Fluon L155J (all are trade names) etc. are suitable. [MP1100 and MP1200]

Moreover, the lubrication effectiveness which was excellent with especially concomitant use of a polyolefine wax and a tetrafluoroethylene particle is expectable in these.

[0124]

the loadings of the solid lubricant in the inside of the upper coat -- the resin constituent 100 mass section for coat formation (solid content) -- receiving -- 1 - 30 mass section (solid content) -- it considers as 1 - 10 mass section (solid content) preferably. The lubrication effectiveness is deficient in the loadings of

solid lubricant in under 1 mass section, and since paintwork will fall on the other hand if loadings exceed 30 mass sections, it is not desirable.

[0125]

The upper coat which the surface treated steel sheet of this invention has uses as a principal component a resultant (resin constituent) with the active hydrogen content compound (F) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds consist of a hydrazine derivative (G) which has active hydrogen. Although a curing agent, a non-chromium system rust-proofing additive, solid lubricant, etc. are added by this if needed further -- the need -- responding -- as an additive -- an organic color pigment (for example, a condensed multi-ring system organic pigment --) coloring colors (for example, organic solvent fusibility azo dye --), such as a phthalocyanine system organic pigment Inorganic pigments, such as a water-soluble azo metal color (for example, titanium oxide etc.), chelating agents (for example, thiol etc.) and a conductive pigment (for example, zinc --) Metal powder, such as aluminum and nickel, Lynn-sized iron, antimony dope mold tin oxide, etc. can add one sort, such as coupling agents (for example, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, etc.) and a melamine cyanuric acid addition product, or two sorts or more.

[0126]

Moreover, the coating constituent containing the above-mentioned principal component and an addition component for coat formation usually contains a solvent (an organic solvent and/or water), and a neutralizer etc. is added further if needed.

If it can dissolve or distribute and the resultant of the above-mentioned coat formation organic resin (E) and an active hydrogen content compound (F) can be adjusted as a coating constituent as the above-mentioned organic solvent, there is no special constraint, for example, the various organic solvents illustrated previously can be used.

The above-mentioned neutralizer is blended if needed, in order to neutralize and aquosity-ize coat formation organic resin (E), and when coat formation organic resin (E) is cationic resin, acids, such as an acetic acid, a lactic acid, and formic acid, can be used for it as a neutralizer.

The desiccation thickness of the upper coat sets 0.5-2.0 micrometers to 0.5-1.5 micrometers preferably. The film pressure of the upper coat has the insufficient corrosion resistance of less than 0.5 micrometers, and on the other hand, if thickness exceeds 2.0 micrometers, weldability and electrodeposition coating nature will fall.

Moreover, as for the sum total thickness of the surface treatment coat of the first pass, and the upper coat of the second layer, from a viewpoint of weldability or electrodeposition coating nature, it is desirable that it is 2.0 micrometers or less.

[0127]

Next, the manufacture approach of the surface treated steel sheet of this invention is explained.

In order to form the above-mentioned surface treatment coat in the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, stoving is carried out without applying to a plating steel plate side and rinsing the surface treatment constituent (processing liquid) which has the presentation mentioned above so that desiccation coat thickness may serve as the above-mentioned range.

[0128]

As an approach of forming a surface treatment constituent in a plating steel plate side, any of the applying method, dip coating, and a spray method are sufficient. As a spreading art, which approach is sufficient as roll coaters (3 roll methods, 2 roll methods, etc.), a squeeze coating machine, a die coating machine, etc. Moreover, it is also possible to perform adjustment of coverage, equalization of an appearance, and equalization of thickness by the air knife method or the roll drawing method after the spreading processing by a squeeze coating machine etc. or immersion processing, and spray processing.

[0129]

After coating a surface-preparation constituent, stoving is performed without rinsing. As a stoving means, a dryer, an air-heating furnace, a high-frequency-induction-heating furnace, an infrared furnace, etc. can be used. As for stoving, it is preferably desirable to carry out in 40 degrees C - 140 degrees C

30-150 degrees C at attainment board temperature. At less than 30 degrees C, moisture remains [this stoving temperature] so much into a coat, and corrosion resistance serves as imperfection. Moreover, if stoving temperature exceeds 150 degrees C, it is not only noneconomic, but a defect will arise in a coat and corrosion resistance will fall. Moreover, since it becomes impossible to apply to BH steel plate when stoving temperature exceeds 150 degrees C, it is not desirable.

The upper coat (organic resin coat) is formed in the upper layer of the surface treatment coat formed as mentioned above as the second layer coat. It applies to the above-mentioned surface treatment coat side, and it is made to carry out stoving so that it may become the thickness which mentioned above the coating constituent for the second layer coats. What is necessary is just to perform spreading of a coating constituent according to the approach used for formation of the surface treatment coat mentioned above.
[0130]

Although stoving is performed after spreading of a coating constituent, without usually rinsing, a rinsing process may be carried out after spreading of a coating constituent. A dryer, an air-heating furnace, a high-frequency-induction-heating furnace, an infrared furnace, etc. can be used for stoving processing. As for stoving, it is preferably desirable to carry out in 40 degrees C - 140 degrees C 30-150 degrees C at attainment board temperature. At less than 30 degrees C, moisture remains [this stoving temperature] so much into a coat, and corrosion resistance serves as imperfection. Moreover, if stoving temperature exceeds 150 degrees C, it is not only noneconomic, but a defect will arise in a coat and corrosion resistance will fall. Moreover, since it becomes impossible to apply to BH steel plate when stoving temperature exceeds 150 degrees C, it is not desirable.

[0131]

Therefore, the manufacture approach of the surface treated steel sheet of this invention and its desirable operation gestalt are as follows.

[1] Apply the surface treatment constituent containing following component (a) - (c) to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and coat thickness forms in it the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers by drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C.

(a) Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) which the polyalkylene glycol, the bisphenol mold epoxy resin, active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound of number average molecular weight 400-20000 were made to react, and was obtained, epoxy group content resin (B) other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), and the resin which the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen was made to react, and was obtained

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The manufacture approach of the high corrosion-resistance surface treated steel sheet characterized by to form the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers by the principal component of a resin constituent applying to the upper layer the coating constituent which consists of a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part, or all compounds have active hydrogen, and drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C.

[0132]

[2] Apply the surface treatment constituent containing following component (a) - (c) to the front face of a zinc system plating steel plate or an aluminum system plating steel plate, and coat thickness forms in it the surface treatment coat which is 0.01-1.0 micrometers by drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C.

(a) The polyalkylene glycol of number average molecular weight 400-20000, The polyalkylene glycol modified epoxy resin which the bisphenol mold epoxy resin, the active hydrogen content compound, and the poly isocyanate compound were made to react, and was obtained (A), Epoxy group content resin

other than this polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) (B), Aquosity epoxy resin dispersion liquid which make water come to distribute the resin which active hydrogen content compounds (D) other than the hydrazine derivative (C) which has active hydrogen, and this hydrazine derivative (C) were made to react, and was obtained.

(b) Silane coupling agent : it is the 1 - 300 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

(c) A phosphoric acid and/or a hexafluoro metal acid : it is 0.1 - 80 mass section to the solid content 100 mass section of said aquosity epoxy resin dispersion liquid.

The manufacture approach of the high corrosion-resistance surface treated steel sheet characterized by to form the upper coat whose coat thickness is 0.5-2.0 micrometers by the principal component of a resin constituent applying to the upper layer the coating constituent which consists of a resultant with the active hydrogen content compound (F) which consists of a hydrazine derivative (G) with which coat formation organic resin (E), a part or all compounds have active hydrogen, and drying at the temperature whose attainment board temperature is 30-150 degrees C.

[0133]

[3] The manufacture approach of the high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by for the epoxy group content resin (B) for obtaining the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) being the bisphenol A mold epoxy resin of weight per epoxy equivalent 150-5000 in the above [1] or the manufacture approach of [2], and the number average molecular weight being 1500-10000.

[4] The above [1] The manufacture approach of the high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by containing the curing agent with which the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) have the radical which constructs a bridge with a hydroxyl group further in one manufacture approach of - [3].

[5] The above [1] The manufacture approach of a high corrosion resistance surface treated steel sheet that the surface treatment constituent for surface treatment coat formation is further characterized by carrying out 0.1-60 mass section content of the water-soluble phosphate at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) in one manufacture approach of - [4].

[0134]

[6] The manufacture approach of the high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by containing the water-soluble phosphate whose mole-ratio [of a cation component and P2O5 component] [cation]/[P2O5] is 0.4-1.0 and, whose surface-preparation constituent for surface-preparation coat formation is one or more sorts as which a cation kind is chosen from Mn, Mg, aluminum, and nickel as water-soluble phosphate in the manufacture approach of the above [5].

[7] The above [1] The manufacture approach of a high corrosion resistance surface treated steel sheet that the surface treatment constituent for surface treatment coat formation is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of the aquosity epoxy resin dispersion liquid of a component (a) in one manufacture approach of - [6].

[8] The above [1] The manufacture approach of a high corrosion resistance surface treated steel sheet that the coating constituent for the upper coat formation is further characterized by carrying out 0.1-50 mass section content of the non-chromium system rust-proofing additive at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent in one manufacture approach of - [7].

[0135]

[9] The manufacture approach of the high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by the surface treatment constituent for surface treatment coat formation and/or the coating constituent for the upper coat formation containing one or more rust-proofing additives chosen from the following (e1) - (e5) inside as a non-chromium system rust-proofing additive in the above [7] or the manufacture approach of [8].

(e1) Silicon oxide

(e2) Calcium and/or a lime compound

(e3) Poorly soluble phosphoric-acid compound

(e4) Molybdic-acid compound

(e5) The organic compound containing one or more sorts chosen from triazoles, thiols, thiadiazole, thiazoles, and thiurams of S atoms

[10] The above [1] The manufacture approach of the high corrosion resistance surface treated steel sheet characterized by containing at least one sort of the silane coupling agent which has an amino group as a reactant functional group as a silane coupling agent of a component (b) in one manufacture approach of - [9].

[11] The above [1] The manufacture approach of a high corrosion resistance surface treated steel sheet that the coating constituent for the upper coat formation is further characterized by carrying out 1-30 mass section content of the solid lubricant at a rate of solid content to the solid content 100 mass section of a resin constituent in one manufacture approach of - [10].

[0136]

In addition, the surface treatment coat and the upper coat which were mentioned above may be formed in any of one side of a plating steel plate, and both sides, and can make the gestalt of arbitration the surface treatment coat + upper coat / no processing, the surface treatment coat + upper coat / surface treatment coat, the surface treatment coat + upper coat / the surface treatment coat + upper coat, etc., for example as a combination of the coat gestalt on the rear face of a plating steel plate table.

[0137]

[Example]

[Example 1]

Using the water solubility or the water-dispersion epoxy resin shown in a table 2 as a resin constituent, the surface treatment constituent for first pass formation blended suitably a silane coupling agent (table 3), a phosphoric acid or a hexafluoro metal acid (table 4), water-soluble phosphate (table 5), and a non-chromium system rust-proofing additive (table 6) with this, carried out predetermined time stirring using the disperser for coatings (Sand grinder), and prepared the surface treatment constituent.

The water solubility or the water-dispersion epoxy resin shown in a table 2 was manufactured as follows.

- Manufacture of a polyalkylene glycol modified epoxy resin

<The example 1 of manufacture>

After having added methyl-ethyl-ketone 539g with polyethylene-glycol 1688g of number average molecular weight 4000, having added tolylene diisocyanate 171g to the four glass opening flask equipped with the thermometer, the agitator, and the cooling pipe after carrying out churning mixing at 60 degrees C and becoming homogeneity transparency, and making it react to it for 2 hours, Epicoat 834X90 (epoxy resin, product [made from shell JAPAN], weight per epoxy equivalent 250) 1121g, diethylene GURIKORI ethyl ether 66g, and 1.1g of 1% dibutyltin dilaurate solutions were added, and it was made to react for further 2 hours. It checked that carried out temperature up to 80 degrees C after that, made it react for 3 hours, and isocyanate ** had become 0.6 or less. Temperature up was carried out to 90 degrees C after that, and the methyl-ethyl ketone was removed until solid content concentration became 81.7% by vacuum distillation. Propylene-glycol-monomethyl-ether 659g and 270g of deionized water were added and diluted after clearance, and the polyalkylene glycol modified epoxy resin solution A1 of 76% of solid content concentration was obtained.

[0138]

- Manufacture of aquosity epoxy resin dispersion liquid

<The example 2 of manufacture>

EP1004 (epoxy resin, oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 1000) 2029g and propylene glycol monobutyl ether 697g were taught to the 4 opening flask, temperature up was carried out to 110 degrees C, and the epoxy resin was dissolved thoroughly in 1 hour. the polyalkylene glycol modified epoxy resin solution A1 obtained in the example 1 of manufacture to this thing -- 1180g and 3-amino-1,2,4-triazole (molecular weight 84) 311.7g -- after making it react at 100 degrees C in

addition for 5 hours, propylene glycol monobutyl ether 719.6g was added, and the resin solution D1 was obtained.

After mixing 60X(isocyanate curing agent, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) 50g of MF-K, and Scat24 (curing catalyst) 0.3g to 257.6g and stirring the above-mentioned resin solution D1 well, dropping / mixing churning of the 692.1g of the water was carried out little by little, and aquosity epoxy resin dispersion liquid E1 were obtained.

[0139]

<The example 3 of manufacture> (aquosity epoxy resin dispersion liquid which do not contain a hydrazine derivative)

EP1004 (epoxy resin, oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 1000) 2029g and propylene glycol monobutyl ether 697g were taught to the 4 opening flask, temperature up was carried out to 110 degrees C, and the epoxy resin was dissolved thoroughly in 1 hour. 1180g and propylene glycol monobutyl ether 527.0g were added for the polyalkylene glycol modified epoxy resin solution A1 obtained in the example 1 of manufacture to this thing, and the resin solution D2 was obtained.

After carrying out mixed candle power stirring of MF-K60X(isocyanate curing agent, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make)50g and the Scat24 (curing catalyst) 0.3g for the above-mentioned resin solution D2 at 257.6g, dropping / mixing churning of the 692.1g of the water was carried out little by little, and aquosity epoxy resin dispersion liquid E2 were obtained.

[0140]

Using what is shown in a table 7 as a resin constituent, the coating constituent for the second stratification blended suitably a non-chromium system rust-proofing additive (table 6) and solid lubricant (table 8) with this, carried out predetermined time stirring using the disperser for coatings (Sand grinder), and prepared the coating constituent. The base resin (resultant) of the resin constituent shown in a table 7 was compounded as follows.

<The synthetic example 1>

Taught the EP828 (oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 187) 1870 section, the bisphenol A 912 section, the tetraethylammonium star's picture 2 section, and the methyl-isobutyl-ketone 300 section to the 4 opening flask, and carried out temperature up to 140 degrees C, it was made to react for 4 hours, and weight per epoxy equivalent 1391 and the epoxy resin of 90% of solid content were obtained. while cooling at 100 degrees C, and cooling 3 and 5-dimethylpyrazol (molecular weight 96) after making the 96 sections and dibutyl amine (molecular weight 129) react for 6 hours until the 129 sections, in addition an epoxy group disappear after adding the ethylene-glycol-monobutyl-ether 1500 section to this thing -- the methyl-isobutyl-ketone 205 section -- in addition, the pyrazole modified epoxy resin of 60% of solid content was obtained. Let this be a resin constituent (1). the hydrazine derivative (G) with which this resin constituent (1) has coat formation organic resin (E) and active hydrogen -- 50-mol% -- it is a resultant with the included active hydrogen content compound.

[0141]

<The synthetic example 2>

The EP1007 (oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 2000) 4000 section and the ethylene-glycol-monobutyl-ether 2239 section were taught to the 4 opening flask, temperature up was carried out to 120 degrees C, and the epoxy resin was dissolved thoroughly in 1 hour. This thing was cooled at 100 degrees C, the methyl-isobutyl-ketone 540 section was added cooling it, after making 3-amino-1,2,4-triazole (molecular weight 84) react for 6 hours until the 168 sections, in addition an epoxy group disappeared, and the triazole conversion epoxy resin of 60% of solid content was obtained. Let this be a resin constituent (2). the hydrazine derivative (G) with which this resin constituent (2) has coat formation organic resin (E) and active hydrogen -- 100-mol% -- it is a resultant with the included active hydrogen content compound.

[0142]

<The synthetic example 3>

The isophorone diisocyanate (isocyanate equivalent 111) 222 section and the methyl-isobutyl-ketone 34

section were taught to the 4 opening flask, it kept at 30-40 degrees C, the methylethyl ketoxime (molecular weight 87) 87 section was kept at 40 degrees C after dropping over 3 hours for 2 hours, and the isocyanate equivalent 309 and the regional block isocyanate of 90% of solid content were obtained. Subsequently, taught the EP828 (oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 187) 1496 section, the bisphenol A 684 section, the tetraethylammonium star's picture 1 section, and the methyl-isobutyl-ketone 241 section to the 4 opening flask, and carried out temperature up to 140 degrees C, it was made to react for 4 hours, and weight per epoxy equivalent 1090 and the epoxy resin of 90% of solid content were obtained. After adding the methyl-isobutyl-ketone 1000 section to this thing, it cools at 100 degrees C, and it is 3-mercaptop. After making 1, 2, and 4-triazole (molecular weight 101) react for 6 hours until the 202 sections, in addition an epoxy group disappeared, the regional block isocyanate of the 90% of the above-mentioned solid content was made to react at 100 degree C of 230 ***** for 3 hours, and it checked that the isocyanate radical had disappeared. Furthermore, the ethylene-glycol-monobutyl-ether 461 section was added, and the triazole conversion epoxy resin of 60% of solid content was obtained. Let this be a resin constituent (3). the hydrazine derivative (G) with which this resin constituent (3) has coat formation organic resin (E) and active hydrogen -- 100-mol% -- it is a resultant with the included active hydrogen content compound.

[0143]

<The synthetic example 4>

Taught the EP828 (oil-ized shell epoxy company make, weight per epoxy equivalent 187) 1870 section, the bisphenol A 912 section, the tetraethylammonium star's picture 2 section, and the methyl-isobutyl-ketone 300 section to the 4 opening flask, and carried out temperature up to 140 degrees C, it was made to react for 4 hours, and weight per epoxy equivalent 1391 and the epoxy resin of 90% of solid content were obtained. After adding the ethylene-glycol-monobutyl-ether 1500 section to this thing, it cooled at 100 degrees C, and the methyl-isobutyl-ketone 225 section was added cooling it, after making dibutyl amine (molecular weight 129) react for 6 hours until the 258 sections, in addition an epoxy group disappeared, and the epoxy amine addition product of 60% of solid content was obtained. Let this be a resin constituent (4). This resin constituent (4) is a resultant of coat formation organic resin (E) and the active hydrogen content compound which does not contain the hydrazine derivative (G) which has active hydrogen.

[0144]

The plating steel plate which are the household electric appliances which used cold rolled sheet steel as the base, building materials, and a plating steel plate for autoparts and which shows in a table 1 was used as a processing negative. In addition, the board thickness of a steel plate adopted the thing of predetermined board thickness according to the object of assessment. The front face of this plating steel plate was alkaline-degreasing-processed, after carrying out rinsing desiccation, the surface treatment constituent for the above-mentioned first pass formation was applied by the roll coater, and stoving was carried out at various temperature. The solid content (heating residue) or the spreading conditions of a surface treatment constituent (rolling force of a roll, rotational speed, etc.) adjusted the thickness of a coat.

Subsequently, the coating constituent for the second stratification of the above was applied by the roll coater, and stoving was carried out at various temperature. The solid content (heating residue) or the spreading conditions of a coating constituent (rolling force of a roll, rotational speed, etc.) adjusted the thickness of a coat.

[0145]

The result of having evaluated a coat presentation and quality engine performance (the corrosion resistance, the after [processing] corrosion resistance, weldability, electrodeposition coating nature) of the obtained surface treated steel sheet is shown in a table 9 - a table 22. In addition, assessment of the quality engine performance was performed as follows.

(1) Corrosion resistance

The following combined cycle trial (CCT) was performed and the rate of white rust generating area after 30 cycle progress and the rate of rust generating area estimated each sample.

Salt fog (based on JIS Z 2371): 4 hours

**

Desiccation (60 degrees C): 2 hours

**

Humidity (50 degrees C, 95%RH): 2 hours

The valuation basis is as follows.

O : less than 10% of rates of white rust generating area

O : 10% or more of rates of white rust generating area, less than 30%

O - : with no outbreak of rust at 30% or more of rates of white rust generating area

** : It is less than 10% of rates of rust generating area with rust generating.

x : 10% or more of rates of rust generating area

[0146]

(2) After [processing] corrosion resistance

To each sample, deformation and sliding were added by the draw bead by the following conditions, CCT which performed this sample with the "aforementioned [after degreasing the condition for 45 degrees C and 2 minutes using FC-4460"] "(1) corrosion resistance" by Nihon Parkerizing Co., Ltd. was given, and the rate of white rust generating area after 18 cycle progress and the rate of rust generating area estimated.

A load with **: 800kgf

Withdrawal rate: 1000 mm/min

Bead shoulder R: It is 5mmR the male side 5mmR and Metz side.

Pushing depth: 7mm

Oil used: Pre ton R-352L

The valuation basis is as follows.

O : less than 10% of rates of white rust generating area

O : 10% or more of rates of white rust generating area, less than 30%

O - : with [in 30% or more of rates of white rust generating area] no rust generating

** : It is less than 10% of rates of rust generating area with rust generating.

x : 10% or more of rates of rust generating area

[0147]

(3) Weldability

The weld examination of continuation RBI nature was performed on conditions (an activity electrode:CF mold Cr-Cu electrode, welding-pressure:200kgf, resistance-welding-time:10 cycle / 50Hz, and welding current:10kA), and the number of continuation RBIs estimated each sample. The valuation basis is as follows.

O : 2000 or more points

O : 1000 or more points, less than 2000 points

** : Beyond 500 point, less than 1000 points

x : less than 500 points

(4) Electrodeposition coating nature

After painting a cation system electrodeposition paint ("GT-10" by Kansai Paint Co., Ltd.) to each sample so that it may become with 30 micrometers of thickness, printing for 130 degree-Cx 30 minutes was performed to it. The painted sample was immersed into priming for 2 hours, the cut of the squares (10x10 pieces, 1mm spacing) was put in promptly, attachment and exfoliation by adhesive tape were performed, and the surface-of-separation moment of a paint film was measured. The valuation basis is as follows.

O : with no exfoliation

O : less than 5% of surface-of-separation moments

** : 5% or more of surface-of-separation moments, less than 20%

x : 20% or more of surface-of-separation moments

[0148]

[A table 1]

表1

No.	めっき鋼板	めっき付着量(g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	50
2	溶融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Fe:10mass%)	45
4	Zn-Ni合金めっき鋼板(Ni:12mass%)	20
5	溶融Zn-Al合金めっき鋼板(Al:55mass%)	90
6	溶融Zn-5mass%Al-0.5mass%Mg合金めっき鋼板	90
7	溶融アルミニウムめっき鋼板(Al-Si合金, Si:6mass%)	60
8	Zn-Al-Mg合金めっき鋼板(Al:6mass%, Mg:3mass%)	120
9	溶融Zn-Mg合金めっき鋼板(Mg:0.5mass%)	150

[0149]

[A table 2]

表2

No.	水溶性又は水分散性エポキシ樹脂
1	明細書本文記載(製造例2)のE1
2	明細書本文記載(製造例2)のD1
3	明細書本文記載(製造例1)のA1
4	明細書本文記載(製造例3)のD2
5	明細書本文記載(製造例3)のE2

[0150]

[A table 3]

表3

No.	シランカップリング剤	製品名
1	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBE-903
2	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBM-903
3	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	信越化学(株)製KBM-602
4	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBM-603
5	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBE-603
6	γ-グリジドキシプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBM-403
7	γ-グリジドキシプロピルメチルジエトキシシラン	信越化学(株)製KBE-402
8	γ-グリジドキシプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBE-403

[0151]
[A table 4]

表4

No.	種類
1	リン酸
2	ヘキサフルオロケイ酸(ケイフッ酸): H_2SiF_6
3	ヘキサフルオロチタン酸: H_2TiF_6
4	ヘキサフルオロジルコン酸: H_2ZrF_6

[0152]

[A table 5]

表5

No.	水溶性リン酸塩
1	リン酸Al ([カチオン]/[P ₂ O ₅] = 0.90)
2	リン酸Mn ([カチオン]/[P ₂ O ₅] = 0.77)
3	リン酸Mg, ([カチオン]/[P ₂ O ₅] = 0.97)
4	リン酸Ni ([カチオン]/[P ₂ O ₅] = 0.82)

[0153]

[A table 6]

表6

No.	防錆添加剤
1	カルシウムイオン交換シリカ
2	コロイダルシリカ
3	ヒュームドシリカ
4	トリポリリン酸二水素アルミニウム
5	リンモリブデン酸アルミニウム
6	テトラエチルチウラムジスルトイド

[0154]

[A table 7]

表7

No.	基体樹脂 種類 *1	配合量 部	硬化剤 種類 *2	配合量 部	触媒	本発明条件 の適否
1	(1) 100部	A	ジブチル錫ジラウレート(0.2部)	5部	満足する	
2	(1) 100部	B	ジブチル錫ジラウレート(1.0部)	25部	満足する	
3	(1) 100部	C	—	25部	—	満足する
4	(2) 100部	A	ジブチル錫ジラウレート(2.0部)	50部	満足する	
5	(2) 100部	B	ジブチル錫ジラウレート(3.0部)	50部	満足する	
6	(2) 100部	C	ジブチル錫ジラウレート(4.0部)	80部	満足する	
7	(3) 100部	A	ナフテン酸コバルト(1.0部)	25部	満足する	
8	(3) 100部	B	塩化第一錫(1.0部)	10部	満足する	
9	(3) 100部	C	N-エチルモルモリン(1.0部)	50部	満足する	
10	(1) 100部	D	—	25部	—	満足する
11	(3) 100部	D	—	30部	—	満足する
12	(4) 100部	B	ジブチル錫ジラウレート(1.0部)	25部	—	満足しない
13	ヒドラジン誘導体水溶液 (3, 5-ジメチルピラゾールの5mass%水溶液)	—	—	—	—	満足しない
14	エポキシアミン付加物とヒドラジン誘導体の混合物 (樹脂組成物W12に3, 5-ジメチルピラゾールを基体樹脂100質量部に対して3質量部添加し、攪拌したもの)	—	—	—	—	満足しない

*1 明細書本文に記載の合成例 1～4 で合成された樹脂組成物 (1)～(4)

*2 A : IPDI のMEKオキシムbrook体：武田薬品工業㈱製 “タケネート B-870N”

B : イソシヌレートタイプ：Baye 社製 “DESMODUR BL-3175”

C : HMDI のMEKオキシムbrook体：旭化成工業㈱製 “デュラネート MF-B80M”

D : イミノ基型メラミン樹脂：三井サイテック㈱製 “サイメル 325”

表8

No.	固形潤滑剤	製品名
1	ポリエチレンワックス	日本精端(株)製LUVAX1151
2	ポリエチレンワックス	セリダスト製3620
3	テトラフルオロエチレン微粒子	三井・デュポン社製MP1100

[0156]

In addition, *1-*10 of a publication point out the following contents into a table 9 - a table 22.

*1: No. given in a table 1 (plating steel plate)

*2: No. given in a table 2 (water solubility or water-dispersion epoxy resin)

*3: No. given in a table 3 (silane coupling agent)

*4: No. given in a table 4 (a phosphoric acid or hexafluoro metal acid)

*5: No. given in a table 5 (water-soluble phosphate)

*6: No. given in a table 6 (rust-proofing additive)

*7: Mass section (mass section [as opposed to / components / other than water solubility or a water-dispersion epoxy resin / the solid content 100 mass section of water solubility or a water-dispersion epoxy resin])

*8: No. given in a table 7 (resin constituent)

*9: No. given in a table 8 (solid lubricant)

*10: Mass section (mass section [as opposed to / components / other than organic resin / the solid content 100 mass section of organic resin])

[0157]

[A table 9]

表9

区分 No.	めつき板 鋼 料	第一層									
		水溶性樹脂or 水分散性樹脂 種類 *2	配合量 *7	シランカッティング剤 種類 *3	配合量 *7	リソ酸orヘキサフルオ 金属酸 種類 *4	配合量 *7	水溶性リソ酸塩 種類 *5	配合量 *7	防錆添加剤 種類 *6	配合量 *7
比較例	1	1	—	1	25	1	40	—	—	—	0.3
比較例	2	1	1	100	—	1	40	—	—	—	0.3
発明例	3	1	1	100	5	1	40	—	—	—	0.3
発明例	4	1	1	100	1	15	1	40	—	—	0.3
発明例	5	1	1	100	1	50	1	40	—	—	0.3
発明例	6	1	1	100	1	100	1	40	—	—	0.3
発明例	7	1	1	100	1	500	1	40	—	—	0.3
比較例	8	1	1	100	1	25	—	—	—	—	0.3
発明例	9	1	1	100	1	25	1	1	—	—	0.3
発明例	10	1	1	100	1	25	1	5	—	—	0.3
発明例	11	1	1	100	1	25	1	20	—	—	0.3
発明例	12	1	1	100	1	25	1	40	—	—	0.3
比較例	13	1	1	100	1	25	1	100	—	—	0.3
発明例	14	1	1	100	1	25	1	40	1	0.5	0.3
発明例	15	1	1	100	1	25	1	40	1	5	0.3
発明例	16	1	1	100	1	25	1	40	1	10	0.3

[0158]

[A table 10]

表10

区分 No.	第二層						性能					
	有機樹脂 種類 *8	配合量 *10	防鏽添加劑 種類 *6	配合量 *10	固形潤滑劑 種類 *9	配合量 *10	皮膜厚 (μm) *10	焼付 温度 (°C)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
比較例 1	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	X	◎	◎
比較例 2	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	X	◎	◎
発明例 3	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 4	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 5	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 6	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 7	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
比較例 8	1	100	1	30	—	—	1.5	140	X	X	◎	◎
発明例 9	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 10	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 11	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 12	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
比較例 13	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	X	◎	◎
発明例 14	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 15	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎
発明例 16	1	100	1	30	—	—	1.5	140	O	O	◎	◎

[0159]

[A table 11]

表11

区分 No.	めつき板 鋼 *1	第一層										
		水溶性樹脂or 水分散性樹脂			シランカップリング剤			リソ酸orヘキサフルオロ 金属酸			水溶性リソ酸塩	
		種類 *2	配合量 *7	種類 *3	配合量 *7	種類 *4	配合量 *7	種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7	
発明例 17	1	1	100	1	25	1	40	1	30	—	—	
比較例 18	1	1	100	1	25	1	40	1	80	—	—	
発明例 19	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	—	
発明例 20	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	—	
発明例 21	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	—	
発明例 22	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	—	
発明例 23	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.3	
発明例 24	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.3	
発明例 25	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	0.3	
発明例 26	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	0.3	
比較例 27	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.005	
発明例 28	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.01	
発明例 29	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.1	
発明例 30	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.6	
発明例 31	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	1.0	

[0160]

[A table 12]

表12

区分 No.	有機樹脂 種類 *8	防鏽添加劑 種類 *6	固形潤滑劑 種類 *9	配合量 *10	第二層						性能		
					配合量 *8	配合量 *6	配合量 *10	皮膜厚 (μm)	燒付 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗裝性
発明例 17	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
比較例 18	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	△	○	○	○
発明例 19	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 20	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 21	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 22	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 23	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 24	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 25	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 26	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
比較例 27	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	×	○	○	○
発明例 28	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 29	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 30	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 31	1	100	1	30	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○

[0161]

[A table 13]

表13

区分 No.	めつき板 鋼 材 種 類 *1	第一層											
		水溶性樹脂 水分散性樹脂 種類 *2	配合量 *7	シランカップリング剤 種類 *3	配合量 *7	リソ酸orヘキサフルオロ 金属酸 種類 *4	配合量 *7	水溶性リソ酸塩 種類 *5	配合量 *7	防錆添加剤 種類 *6	配合量 *7	皮膜厚 (μm)	焼付温度 (°C)
比較例	32	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1.5	140
比較例	33	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	25
発明例	34	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	50
発明例	35	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	400
発明例	36	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	200
発明例	37	2	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	38	3	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	39	4	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	40	5	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	41	6	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	42	7	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	43	8	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	44	9	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例	45	1	200	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例	46	1	300	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140

[0162]

[A table 14]

表14

区分 No.	第二層										性能			
	有機樹脂		防錆添加剤		固形潤滑剤		皮膜厚 (μm)	焼付 温度 (°C)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性		
種類 *8	配合量 *10	種類 *6	配合量 *10	種類 *9	配合量 *10									
比較例 32	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	◎	×	×	×	×
比較例 33	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○—	○—	◎	◎	◎	◎
発明例 34	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 35	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 36	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 37	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 38	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 39	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 40	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 41	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 42	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 43	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 44	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
比較例 45	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	△	○	○	○	○
比較例 46	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	△	○	○	○	○

[0163]

[A table 15]

表15

区分	No.	第一層									
		水分散性樹脂or 水分散性樹脂		シランカップリング剤		リン酸orヘキサフルオロ 金属酸		水溶性リン酸塩		防錆添加剤	
		種類 *1	配合量 *2	種類 *3	配合量 *7	種類 *4	配合量 *7	種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7
比較例	47	1	4	100	1	25	1	40	1	5	1
比較例	48	1	5	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	49	1	1	100	2	25	1	40	1	5	1
発明例	50	1	1	100	3	25	1	40	1	5	1
発明例	51	1	1	100	4	25	1	40	1	5	1
発明例	52	1	1	100	5	25	1	40	1	5	1
発明例	53	1	1	100	6	25	1	40	1	5	1
発明例	54	1	1	100	7	25	1	40	1	5	1
発明例	55	1	1	100	8	25	1	40	1	5	1
発明例	56	1	1	100	1	25	2	40	1	5	1
発明例	57	1	1	100	1	25	3	40	1	5	1
発明例	58	1	1	100	1	25	4	40	1	5	1
発明例	59	1	1	100	1	25	1	40	2	5	1
発明例	60	1	1	100	1	25	1	40	3	5	1
発明例	61	1	1	100	1	25	1	40	4	5	1
発明例	62	1	1	100	1	25	1	40	1	5	2

[0164]
[A table 16]

表16

区分 No.	有機樹脂		防鏽添加劑		固形潤滑剤		皮膜厚 (μ m) <small>*10</small>	燒付 溫度 ($^{\circ}$ C) <small>*10</small>	性能			
	種類 <small>*8</small>	配合量 <small>*10</small>	種類 <small>*6</small>	配合量 <small>*10</small>	種類 <small>*9</small>	配合量 <small>*10</small>			耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
比較例 47	1	100	1	30	—	—	1.5	140	Δ	Δ	O	◎
比較例 48	1	100	1	30	—	—	1.5	140	X	X	◎	◎
発明例 49	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	◎	◎	◎
発明例 50	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	◎	◎	◎
発明例 51	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	◎	◎	◎
発明例 52	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	◎	◎	◎
発明例 53	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 54	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 55	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 56	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 57	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 58	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 59	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 60	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 61	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 62	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○

[0165]

[A table 17]

表17

第一層													
区分	No.	めつき板 鋼	水溶性樹脂or 水分散性樹脂			シランカップリング剤 金属酸			リソ酸orヘキサフルオロ 水溶性リソ酸塩		防錆添加剤 配合量 種類 *6	皮膜厚 (μm)	焼付温度 (°C)
			種類 *1	配合量 *2	種類 *3	配合量 *7	種類 *4	配合量 *7	種類 *5	配合量 *7			
発明例	63	1	1	100	1	25	1	40	1	5	3	10	0.3 140
発明例	64	1	1	100	1	25	1	40	1	5	4	10	0.3 140
発明例	65	1	1	100	1	25	1	40	1	5	5	10	0.3 140
発明例	66	1	1	100	1	25	1	40	1	5	6	10	0.3 140
発明例	67	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	68	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	69	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	70	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	71	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	72	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	73	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	74	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	75	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	76	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	77	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140
発明例	78	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3 140

[0166]
[A table 18]

表18

区分 No.	有機樹脂		防鏽添加剤		固形潤滑剤		皮膜厚 (μm) *9	燒付 温度 ($^{\circ}\text{C}$) *10	性能		
	種類 *8	配合量 *10	種類 *6	配合量 *10	種類 *9	配合量 *10			耐食性	加工後 耐食性	溶接性
発明例 63	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 64	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 65	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 66	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 67	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 68	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 69	2	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 70	3	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 71	4	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 72	5	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 73	6	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 74	7	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 75	8	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 76	9	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 77	10	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○
発明例 78	11	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○

[0167]

[A table 19]

表19

区分 No.	めつき板 鋼 *1	第一層										
		水溶性樹脂 分散性樹脂 *2	配合量 *7	種類 *3	配合量 *7	リソ酸orヘキサフルオロ 金属酸 *4	配合量 *7	種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7	
比較例 79	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例 80	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例 81	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 82	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 83	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 84	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 85	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 86	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 87	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 88	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 89	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 90	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 91	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 92	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 93	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 94	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140

[0168]
[A table 20]

表20

区分 No.	第二層										性能			
	有機樹脂 種類 *8	配合量 *10	防鏽添加劑 種類 *6	配合量 *6	固形潤滑剤 種類 *9	配合量 *9	皮膜厚 (μm) *10	焼付 温度 (℃)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性		
比較例 79	12	100	1	30	—	—	1.5	140	△	△	○	○	○	○
比較例 80	13	100	1	30	—	—	1.5	140	△	△	○	○	○	○
比較例 81	14	100	1	30	—	—	1.5	140	△	△	○	○	○	○
発明例 82	1	100	2	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 83	1	100	3	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 84	1	100	4	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 85	1	100	5	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 86	1	100	6	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 87	1	100	1+4	20+10	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 88	1	100	1+5	20+10	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 89	1	100	1+6	20+10	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 90	1	100	1+4+6	20+7+3	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 91	1	100	1+5+6	20+7+3	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 92	1	100	4+5+6	15+12+3	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 93	1	100	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○
発明例 94	1	100	1	1	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○	○

[0169]
[A table 21]

表21

区分 No.	めつき板 鋼 *1	第一層											
		水溶性樹脂or 水分散性樹脂 種類 *2	配合量 *7	ジランカップリング剤 種類 *3	配合量 *7	リソ酸orヘキサカルボル 金属酸 種類 *4	配合量 *7	水溶性リソ酸塩 種類 *5	配合量 *7	防錆添加剤 種類 *6	配合量 *7	皮膜厚 (μm)	焼付温度 (°C)
発明例 95	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 96	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 97	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 98	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例 99	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例 100	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 101	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 102	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例 103	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例 104	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 105	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 106	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 107	1	1	100	1	25	1	40	1	5	—	—	0.3	140

[0170]

[A table 22]

表22

区分 No.	第二層						性能					
	有機樹脂 種類 *8	配合量 *10	防錆添加剤 種類 *6	配合量 *10	固形潤滑剤 種類 *9	配合量 *10	皮膜厚 (μm) *10	焼付 温度 (°C)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
発明例 95	100	1	50	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 96	100	1	30	1	5	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 97	100	1	30	2	5	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 98	100	1	30	3	5	1.5	140	○	○	○	○	○
比較例 99	—	—	—	—	—	—	—	—	×	×	○	○
比較例 100	100	1	30	1	5	0.2	140	△	△	○	○	○
発明例 101	100	1	30	1	5	0.5	140	○	○	○	○	○
発明例 102	100	1	30	1	5	2.0	140	○	○	○	○	○
比較例 103	100	1	30	1	5	3.0	140	○	○	×	×	○
比較例 104	100*	1	30	1	5	7.0	140	○	×	○	○	○
発明例 105	100	1	30	2	5	1.5	110	○	○	○	○	○
発明例 106	100	1	30	2	5	1.5	200	○	○	○	○	○
発明例 107	100	1	30	2	5	1.5	140	○	○	○	○	○

* 導電剤として、リン化鉄を有機樹脂の固形成分100質量部に対して80質量部添加

[0171]

[Example 2]

As an object for the surface treatment coats of the first pass, the surface treatment constituent which consists only of aquosity epoxy resin dispersion liquid of No.1 of a table 2 was used by the example of a comparison to the aquosity epoxy resin dispersion liquid of No.1 of a table 2 in the examples 1-3 of this invention, using the surface treatment constituent which blended the silane coupling agent and phosphoric acid of No.1 of a table 3. The front face was alkaline-degreasing-processed, and was applied to the plating steel plate of No.1 of the table 1 which carried out rinsing desiccation by the roll coater, stoving of these surface treatment constituent was carried out at 140 degrees C, and the surface treatment coat of 0.5-micrometer thickness was made to form. Subsequently, the example of this invention and the example of a comparison applied this coating constituent by the roll coater on the surface treatment coat which is the first pass, carried out stoving at 140 degrees C, and made the upper coat of 1.5-micrometer thickness form as an object for the upper coats of the second layer using the same coating constituent as No.3 (table 10) of [an example 1].

[0172]

About the obtained surface treated steel sheet, corrosion resistance and the corrosion resistance after processing were evaluated by the same test condition and same valuation basis as [an example 1]. The result is shown in a table 23 with the first pass and second-layer coat configuration.

- The example of a comparison

Since the example of a comparison of a table 23 is what the surface-preparation coat of the first pass becomes only from the barrier layer of organic resin, corrosion resistance and the corrosion resistance after processing are inadequate.

The coat cross-section electron microscope photograph (light field image) of the coat equivalent to the surface treatment coat which the example of a comparison has in drawing 1 is shown. In addition, creation, measurement, etc. of a sample were performed on the conditions described previously.

[0173]

- The example 1 of this invention

The example 1 of this invention of a table 23 has the corrosion resistance which was excellent compared with the example of a comparison, and the corrosion resistance after processing.

About the coat cross-section electron microscope photograph (light field image) of the coat equivalent to the surface treatment coat which the example 1 of this invention has in drawing 2 , it is as well as drawing 3 as a result of [of a coat cross section] a component analysis (line analysis: express an axis of ordinate as atomic concentration.). In addition, since most serves as an exaggerated scale, C concentration omits a publication. drawing 5 and drawing 7 which are mentioned later -- being the same -- it is shown, respectively. In addition, creation, measurement, etc. of a sample were performed on the conditions described previously (the same is said of drawing 4 mentioned later - drawing 7). according to these -- a lower layer part -- P, Zn, and O -- containing -- and a mol [P / Zn,] -- it turns out that the included compound layer (amorphous compound layer) and the surface treatment coat which the amount of management becomes from an organic resin matrix layer are formed. According to the electron diffraction pattern, the above-mentioned compound layer is an amorphous substance-like. In addition, in drawing 3 (the same is said of drawing 5 and drawing 7 which are mentioned later), Zn and P in a compound layer are a galvanization coat side, and because the diameter of a probe of an electron beam has the magnitude of finite (effect by the galvanization layer itself and a compound layer being simultaneously contained in the diameter of a probe in respect of a compound layer / plating boundary), it deviates from equimolar to Zn rich side.

[0174]

- The example 2 of this invention

The example 2 of this invention of a table 23 has the corrosion resistance which was further excellent compared with the example 1 of this invention, and the corrosion resistance after processing.

The coat cross-section electron microscope photograph of the coat equivalent to the surface treatment coat which the example 2 of this invention has in drawing 4 (light field image.) in addition, the arrow

head in drawing 4 -- a deposit compound -- being shown -- a slanting broken line -- the line analysis location of drawing 5 -- corresponding -- the component-analysis result (Downarrow in a graph corresponds to the location of a deposit compound) of a coat cross section is shown as well as drawing 5 , respectively. according to these -- the example 1 of this invention -- the same -- the lower layer part of a surface treatment coat -- P, Zn, and O -- containing -- and a mol [P / Zn,] -- the included compound layer (amorphous compound layer) is formed. Furthermore, in this example 2 of this invention, the compound which contains P, Zn, and O in a surface treatment coat deposits. According to the electron diffraction pattern, the above-mentioned compound layer and a deposit compound are amorphous substances-like.

[0175]

- The example 3 of this invention

The example 3 of this invention of a table 23 has the corrosion resistance which was further excellent compared with the example 2 of this invention, and the corrosion resistance after processing. The coat cross-section electron microscope photograph of the coat equivalent to the surface treatment coat which the example 3 of this invention has in drawing 6 (light field image.) in addition, the arrow head in drawing 6 -- a deposit compound -- being shown -- a slanting broken line -- the line analysis location of drawing 7 -- corresponding -- the component-analysis result (Downarrow in a graph corresponds to the location of a deposit compound) of a coat cross section is shown as well as drawing 7 , respectively. according to these -- the examples 1 and 2 of this invention -- the same -- the lower layer part of a surface treatment coat -- P, Zn, and O -- containing -- and a mol [P / Zn,] -- the included compound layer (amorphous compound layer) is formed. Furthermore, in this example 3 of this invention, the compound which contains Zn, P, Si, and O in a surface treatment coat deposits. Moreover, mole-ratio [of Zn and P] [Zn]/[P] of these deposit compounds is less than 1.0. According to the electron diffraction pattern, the above-mentioned compound layer and a deposit compound are amorphous substances-like.

[0176]

[A table 23]

表23

区分	第一層						第二層						性能		
	水分散性樹脂 種類 *1	シランカップリング剤 種類 *2	リソ酸orヘキサフロオロ 金属酸 種類 *3	配合量 *4	皮膜厚 (μm) *4	有機樹脂 種類 *5	防錆添加剤 種類 *6	配合量 *7	皮膜厚 (μm) *7	耐食性	加工後 耐食性				
比較例	1	100	—	—	0.5	1	100	1	30	1.5	X	X			
本発明例1	1	100	1	1	0.5	1	100	1	30	1.5	O-	O-			
本発明例2	1	100	1	1	0.5	1	100	1	30	1.5	O	O			
本発明例3	1	100	1	25	1	20	0.5	1	100	1	30	1.5	O	O	◎

[0177]

In addition, *1-*7 of a publication point out the following contents into a table 23.

*1: No. given in a table 2 (water-dispersion epoxy resin)

*2: No. given in a table 3 (silane coupling agent)

*3: No. given in a table 4 (a phosphoric acid or hexafluoro metal acid)

*4: Mass section (mass section [as opposed to / components / other than a water-dispersion epoxy resin / the solid content 100 mass section of a water-dispersion epoxy resin])

*5: No. given in a table 7 (resin constituent)

*6: No. given in a table 6 (rust-proofing additive)

*7: Mass section (mass section [as opposed to / additive / rust-proofing / the solid content 100 mass section of organic resin])

[0178]

[Effect of the Invention]

As stated above, although the surface treated steel sheet of this invention does not contain chromium in a coat, it has the corrosion resistance after the dramatically excellent plate and processing, and, moreover, is excellent also in weldability and paintwork. For this reason, especially the surface treated steel sheet of this invention is useful to an automotive application.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]

The electron microscope enlargement of the coat cross-section tissue of the coat which is equivalent to the surface treatment coat about the surface treated steel sheet of the example of a comparison in [an example 2]

[Drawing 2]

The electron microscope enlargement of the coat cross-section tissue of the coat which is equivalent to the surface treatment coat about the surface treated steel sheet of the example 1 of this invention in [an example 2]

[Drawing 3]

The graph which shows the component-analysis result of the coat cross section of the coat equivalent to the surface treatment coat about the surface treated steel sheet of the example 1 of this invention in [an example 2]

[Drawing 4]

The electron microscope enlargement of the coat cross-section tissue of the coat which is equivalent to the surface treatment coat about the surface treated steel sheet of the example 2 of this invention in [an example 2]

[Drawing 5]

The graph which shows the component-analysis result of the coat cross section of the coat equivalent to the surface treatment coat about the surface treated steel sheet of the example 2 of this invention in [an example 2]

[Drawing 6]

The electron microscope enlargement of the coat cross-section tissue of the coat which is equivalent to the surface treatment coat about the surface treated steel sheet of the example 3 of this invention in [an example 2]

[Drawing 7]

The graph which shows the component-analysis result of the coat cross section of the coat equivalent to the surface treatment coat about the surface treated steel sheet of the example 3 of this invention in [an example 2]

[Translation done.]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分（a）～（c）を含有する表面処理組成物を塗布し、乾燥することにより形成された皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、

(a) 数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）以外のエポキシ基含有樹脂（B）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液
10

(b) シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物からなり、皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を形成したことを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【請求項 2】

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、成分（a）～（c）を含有する表面処理組成物を塗布し、乾燥することにより形成された皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、

(a) 数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）以外のエポキシ基含有樹脂（B）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）と、該ヒドラジン誘導体（C）以外の活性水素含有化合物（D）とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液
20

(b) シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物からなり、皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を形成したことを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【請求項 3】

成分（a）の水性エポキシ樹脂分散液を得るためにエポキシ基含有樹脂（B）が、エポキシ当量150～5000のビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、その数平均分子量が1500～10000であることを特徴とする請求項1または2に記載の高耐食性表面処理鋼板。
40

【請求項 4】

成分（a）の水性エポキシ樹脂分散液がさらに、水酸基と架橋する基を有する硬化剤を含有することを特徴とする請求項1、2または3に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項 5】

表面処理皮膜形成用の表面処理組成物がさらに、水溶性リン酸塩を、成分（a）の水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～60質量部含有することを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項 6】

表面処理皮膜形成用の表面処理組成物が、水溶性リン酸塩として、カチオン成分とP₂O₅
50

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-162097
(P2004-162097A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.⁷

C23C 28/00
B32B 15/08
C23C 22/00
C23C 22/07
C23C 22/18

F I

C23C 28/00
B32B 15/08
C23C 22/00
C23C 22/07
C23C 22/18

テーマコード(参考)

4F100
4K026
4K044

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 63 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-327420(P2002-327420)

(22) 出願日

平成14年11月11日(2002.11.11)

(71) 出願人 000001258

JFEスチール株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(74) 代理人 100083253

弁理士 吉米地 正敏

(72) 発明者 三好 達也

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 松崎 晃

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高耐食性表面処理鋼板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】皮膜中にクロムを含むことなく優れた耐食性が得られる表面処理鋼板を提供する。

【解決手段】亜鉛系めっき鋼板等の表面に、(a)特定の分子量を有するポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂と、エポキシ基含有樹脂と、活性水素を有するヒドラジン誘導体とを反応させて得られた樹脂の水性エポキシ樹脂分散液、(b)シランカップリング剤、(c)リン酸及び/又はヘキサフルオロ金属酸、を含有する表面処理組成物の皮膜を形成し、その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体からなる活性水素含有化合物との反応生成物からなる上層皮膜を形成した。

【選択図】 なし

₅ 成分のモル比 [カチオン] / [P₂O₅] が 0.4 ~ 1.0 であって、且つカチオン種が Mn、Mg、Al、Ni の中から選ばれる 1 種以上である水溶性リン酸塩を含有することを特徴とする請求項 5 に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項 7】

表面処理皮膜形成用の表面処理組成物がさらに、非クロム系防錆添加剤を、成分 (a) の水性エポキシ樹脂分散液の固形分 100 質量部に対して固形分の割合で 0.1 ~ 50 質量部含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項 8】

上層皮膜がさらに、非クロム系防錆添加剤を、樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して 固形分の割合で 0.1 ~ 50 質量部含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 または 7 に記載の高耐食性表面処理鋼板。 10

【請求項 9】

表面処理皮膜形成用の表面処理組成物および／または上層皮膜が非クロム系防錆添加剤として、下記 (e 1) ~ (e 5) の中から選ばれる 1 つ以上の防錆添加剤を含有することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の高耐食性表面処理鋼板。

(e 1) 酸化ケイ素

(e 2) カルシウムおよび／またはカルシウム化合物

(e 3) 難溶性リン酸化合物

(e 4) モリブデン酸化合物

(e 5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる 1 種以上の、S 原子を含有する有機化合物 20

【請求項 10】

成分 (b) のシランカップリング剤として、反応性官能基としてアミノ基を有するシランカップリング剤の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項 11】

上層皮膜がさらに、固形潤滑剤を、樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して固形分の割合で 1 ~ 30 質量部含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 に記載の高耐食性表面処理鋼板。 30

【請求項 12】

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、(x) P、Zn または／および Al、および O を含有する非晶質化合物層と、(y) その上層に存在する、数平均分子量 400 ~ 20000 のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) 以外のエポキシ基含有樹脂 (B) と、活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) とを反応させて得られた分散性樹脂をマトリックスとする有機樹脂マトリックス層とで構成される、皮膜厚が 0.01 ~ 1.0 μm の表面処理皮膜を有し、

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂 (E) と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体 (G) からなる活性水素含有化合物 (F) との反応生成物からなり、皮膜厚が 0.5 ~ 2.0 μm の上層皮膜を有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。 40

【請求項 13】

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、(x) P、Zn または／および Al、および O を含有する非晶質化合物層と、(y) その上層に存在する、数平均分子量 400 ~ 20000 のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) 以外のエポキシ基含有樹脂 (B) と、活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) と、

該ヒドラジン誘導体（C）以外の活性水素含有化合物（D）とを反応させて得られた水分散性樹脂をマトリックスとする有機樹脂マトリックス層とで構成される、皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を有し、

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物からなり、皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【請求項14】

表面処理皮膜が、さらにシラン化合物を含有することを特徴とする請求項12または13に記載の高耐食性表面処理鋼板。

10

【請求項15】

表面処理皮膜が、P、Znまたは／およびAl、およびOを含む析出化合物を含有することを特徴とする請求項12、13または14に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項16】

表面処理皮膜が、P、Znまたは／およびAl、SiおよびOを含む析出化合物を含有することを特徴とする請求項12、13、14または15に記載の高耐食性表面処理鋼板。

20

【請求項17】

亜鉛系めっき鋼板の表面に表面処理皮膜を有し、その上に上層皮膜を有する表面処理鋼板であって、非晶質化合物層中のZnとPのモル比[Zn]／[P]が0.9～1.4であることを特徴とする請求項12、13、14、15または16に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項18】

亜鉛系めっき鋼板の表面に表面処理皮膜を有し、その上に上層皮膜を有する表面処理鋼板であって、表面処理皮膜が含有する析出化合物中のZnとPのモル比[Zn]／[P]が0.9～1.4であることを特徴とする請求項15、16または17に記載の高耐食性表面処理鋼板。

30

【請求項19】

亜鉛系めっき鋼板の表面に表面処理皮膜を有し、その上に上層皮膜を有する表面処理鋼板であって、表面処理皮膜が含有する析出化合物中のZnとPのモル比[Zn]／[P]が1.0未満であることを特徴とする請求項15、16または17に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項20】

表面処理皮膜がさらに、非クロム系防錆添加剤を、有機樹脂の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～50質量部含有することを特徴とする請求項12、13、14、15、16、17、18または19に記載の高耐食性表面処理鋼板。

40

【請求項21】

上層皮膜がさらに、非クロム系防錆添加剤を、樹脂組成物の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～50質量部含有することを特徴とする請求項12、13、14、15、16、17、18、19または20に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項22】

表面処理皮膜および／または上層皮膜が非クロム系防錆添加剤として、下記(e1)～(e5)の中から選ばれる1つ以上の防錆添加剤を含有することを特徴とする請求項20または21に記載の高耐食性表面処理鋼板。

(e1) 酸化ケイ素、

(e2) カルシウムおよび／またはカルシウム化合物

(e3) 難溶性リン酸化合物

(e4) モリブデン酸化合物

(e5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の、S原子を含有する有機化合物

【請求項23】

50

上層皮膜がさらに、固体潤滑剤を、樹脂組成物の固体分100質量部に対して固体分の割合で1～30質量部含有することを特徴とする請求項12、13、14、15、16、17、18、19、20、21または22に記載の高耐食性表面処理鋼板。

【請求項24】

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分(a)～(c)を含有する表面処理組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、

(a) 数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液
10

(b) シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固体分100質量部に対して1～300質量部

(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固体分100質量部に対して0.1～80質量部

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂(E)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)からなる活性水素含有化合物(F)との反応生成物からなる塗料組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を形成することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。
20

【請求項25】

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分(a)～(c)を含有する表面処理組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、

(a) 数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、該ヒドラジン誘導体(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液
30

(b) シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固体分100質量部に対して1～300質量部

(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固体分100質量部に対して0.1～80質量部

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂(E)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)からなる活性水素含有化合物(F)との反応生成物からなる塗料組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.5～2.0μm上層皮膜を形成することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。
40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車、家電、建材用途に最適な表面処理鋼板であって、特に表面処理鋼板の製造時および表面処理皮膜中にクロムを全く含まない環境適応型表面処理鋼板及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、耐食性(耐白錆性、耐赤錆性)を向上させる目的でクロ
50

ム酸、重クロム酸またはその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理が施された鋼板が幅広く用いられている。このクロメート処理は耐食性に優れ且つ比較的簡単に行うことができる経済的な処理方法である。

【0003】

クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するものであるが、この6価クロムは処理工程においてクローズドシステムで処理され、完全に還元・回収されて自然界には放出されていないこと、また、有機皮膜によるシーリング作用によってクロメート皮膜中からのクロム溶出もほぼゼロにできることから、実質的には6価クロムによって環境や人体が汚染されることはない。しかしながら、最近の地球環境問題から、6価クロムを含めた重金属の使用を自主的に削減しようとする動きが高まりつつある。また、廃棄製品のシュレッダーダストを投棄した場合に環境を汚染しないようにするため、製品中にできるだけ重金属を含ませない若しくはこれを削減しようとする動きも始まっている。

10

【0004】

このようなことから、亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロメート処理によらない処理技術、所謂クロムフリー技術が数多く提案されている。例えば、無機化合物、有機化合物、有機高分子材料、あるいはこれらを組み合わせた溶液を用い、浸漬、塗布、電解処理などの方法により薄膜を生成させる方法がある。

【0005】

具体的には、従来技術として、以下のような方法を挙げることができる。

20

(1) タンニン酸などの多価フェノールカルボン酸とシランカップリング剤を配合した処理液に浸漬したまま処理液を塗布することにより皮膜を形成する方法（例えば、特許文献1、特許文献2など）

(2) 有機樹脂にタンニン酸などの多価フェノールカルボン酸またはリン酸化合物を配合した処理液を用いて皮膜を形成する方法（例えば、特許文献3～特許文献6など）

(3) 有機樹脂とシランカップリング剤を配合した皮膜を塗布する方法（例えば、特許文献7～特許文献13など）

【0006】

【特許文献1】

特開平7-216268号公報

30

【特許文献2】

特許第2968959号公報

【特許文献3】

特開平8-325760号公報

【特許文献4】

特開2000-34578号公報

【特許文献5】

特開2000-199076号公報

【特許文献6】

特開2000-248380号公報

【特許文献7】

特開平11-106945号公報

40

【特許文献8】

特開2000-319787号公報

【特許文献9】

特開2000-248384号公報

【特許文献10】

特開2000-178761号公報

【特許文献11】

特開2000-199076号公報

【特許文献12】

50

特開2000-281946号公報

【特許文献13】

特開2000-14443号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記(1)の方法としては、多価フェノールカルボン酸とシランカップリング剤、さらには金属イオンを配合した水溶液で処理する方法があり、その一つとして特許文献1などに示される方法が挙げられる。しかし、この処理方法では良好な密着性は得られるものの、十分な耐食性が得られないという欠点がある。

上記(2)の方法としては、例えば、特許文献3に多価フェノールカルボン酸、有機樹脂および金属イオンを配合した処理液で処理を行う方法が開示されている。また、特許文献4には有機樹脂とリン酸化合物を添加した処理液に浸漬または処理液を塗布した後、乾燥する方法が開示されている。しかし、これらの処理液によって形成される保護皮膜は耐食性の改善にはある程度は寄与するものの、クロメート処理を施した場合のような高度の耐食性は得ることができない。

10

【0008】

また、上記(3)の方法としては、例えば、特許文献8や特許文献9に有機樹脂とシランカップリング剤、さらにはチオカルボニル化合物、リン酸化合物、バナジウム化合物を含む皮膜を有するものが開示されているが、有機樹脂がポリウレタンやアクリルオレフィン樹脂であることなどから耐食性は十分ではない。また、特許文献11には酸変性エポキシ樹脂による皮膜を有するものが、特許文献10には水酸基・カルボキシル基・グリシジル基・リン酸基含有モノマーを共重合成分として含有する樹脂にシランカップリング剤、リン酸化合物を配合した皮膜を有するものが、それぞれ開示されているが、これらについても耐食性は十分ではない。特許文献7にはポリビニルフェノール誘導体とシランカップリング剤、リン酸などのエッティング剤を配合した皮膜を有するものが開示されているが、これも十分な耐食性は得られない。特許文献12には有機樹脂にエッティング剤を配合した皮膜を有するものが、特許文献13には有機樹脂にシランカップリング剤を配合した皮膜を有するものが、それぞれ開示されているが、具体的な記載が無く耐食性も不十分である。したがって本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、皮膜中にクロムを含まず、しかも優れた耐食性が得られる表面処理鋼板を提供することにある。

20

30

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために、めっき鋼板の腐食を抑制するための腐食抑制の原理について以下のようないかん検討を行った。

表面処理皮膜を形成した亜鉛系めっき鋼板の腐食は以下の過程で進む。

(1) 表面処理皮膜中に腐食因子(酸素、水、塩素イオンなど)が浸入し、これらがめっき皮膜/表面処理皮膜界面に拡散する。

(2) めっき皮膜/表面処理皮膜界面において、以下のような酸化還元反応により亜鉛が溶解する。

カソード反応: $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

40

アノード反応: $2 \text{Zn} \rightarrow 2 \text{Zn}^{2+} + 4 \text{e}^-$

【0010】

したがって、亜鉛系めっき鋼板の耐食性向上には、上記(1)、(2)の両方の反応の進行を抑制することが不可欠であり、そのためには、

▲1▼ 腐食因子の拡散障壁となる高度なバリア層(主として上記カソード反応を抑制する作用をする)

▲2▼ めっき皮膜表層を不活性化するめっき金属との反応層(主として上記アノード反応を抑制する作用をする)

を有する皮膜構成とすること、さらに好ましくは、上記反応層に欠損が生じた場合に自己補修作用が働くような皮膜構成とすることが最も効果的である。

50

【0011】

本発明者は、このような皮膜構成を、従来技術のようにバリア層形成成分と反応層形成成分とを個別にコーティングすることにより形成した二層皮膜ではなく、1回のコーティングにより形成した単層皮膜内に実現させること、具体的には、皮膜上部に上記▲1▼のバリア層（後述する有機樹脂マトリックス層）を、皮膜下部に上記▲2▼の反応層（後述する非晶質化合物層）をそれぞれ構成させること、さらに好ましくは皮膜内に自己補修作用を生じさせる物質を析出させることにより、これらの相乗効果によって顕著な耐食性向上効果が得られることを見い出した。このような単層皮膜を擬似二層皮膜と定義すると、この擬似二層皮膜を構成するバリア層と反応層との間には、従来型の2回コーティングにより形成された二層皮膜間のような明確な界面は存在しない。むしろ両者を傾斜組成化することにより、従来型の単層コーティングでは得られない高度の耐食性向上効果を發揮できるものと考えられる。

10

【0012】

本発明者らが鋭意検討を行った結果、上記のような擬似二層皮膜は特定の変性エポキシ樹脂と活性水素を有するヒドラジン誘導体などを反応させて得られた樹脂の分散性液に、シランカップリング剤と特定の酸成分（リン酸、ヘキサフルオロ金属酸など）を配合した表面処理組成物を亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に塗布し、乾燥させることにより得られることが判った。

【0013】

シランカップリング剤はこれまでにも無機化合物と有機化合物との密着性を向上させる作用を有することが知られており、めっき金属と分散性樹脂との密着性を高めることが可能である。このようなシランカップリング剤の既知の作用効果に対して、本発明では、表面処理組成物に含まれる酸成分がめっき皮膜表面をエッティングによって活性化し、シランカップリング剤がこの活性化されためっき金属と皮膜形成樹脂の両方と化学結合することで、めっき金属と皮膜形成樹脂との極めて優れた密着性が得られるものと考えられる。つまり、表面処理組成物中にシランカップリング剤と特定の酸成分とを複合添加することにより、シランカップリング剤を単独添加した場合に比べ、めっき金属と皮膜形成樹脂との密着性が格段に高められ、この結果、めっき金属の腐食の進行が効果的に抑制され、特に優れた耐食性が得られるものと考えられる。

20

【0014】

本発明において上述した皮膜構成の擬似二層皮膜が形成されるメカニズムは必ずしも明らかではないが、表面処理組成物中の酸成分とめっき皮膜表面との反応が皮膜形成に関与している可能性がある。また一方において、シランカップリング剤が関与した以下の作用も考えられる。すなわち、水溶液中で加水分解したシランカップリング剤がシラノール基（Si-OH）を有しているため、酸成分により活性化されためっき金属表面に対するシランカップリング剤の水素結合的な吸着作用が促進され、めっき金属表面にシランカップリング剤が濃化し、その後、乾燥することにより脱水縮合反応が起きて強固な化学結合となり、これにより皮膜下部の上記▲2▼の反応層（すなわち、めっき皮膜表層を不活性化するめっき金属との反応層）が形成されるとともに、皮膜上部に濃化した分散性樹脂により上記▲1▼のバリア層（すなわち、腐食因子の拡散障壁となる高度のバリア層）が形成される、というメカニズムによる可能性もある。また、以上述べたような作用が複合的に生じている可能性もある。また、以上のような皮膜の形成過程において、溶解した亜鉛などのめっき金属と酸成分との反応生成物（化合物）が皮膜中に析出するものと考えられる。

30

【0015】

このような擬似二層皮膜の防食機構についても必ずしも明らかではないが、個々の防食機構としては、上記▲1▼のバリア層として特定の変性エポキシ樹脂にヒドラジン誘導体を付与することによって緻密な有機高分子皮膜が形成され、これが腐食因子（酸素、水、塩素イオンなど）の透過を抑制して腐食の要因となるカソード反応を効果的に抑制すること、また、腐食反応によって溶出しためっき金属イオンを皮膜中のフリーのヒドラジン誘導

40

50

体がトラップし、安定な不溶性キレート化合物層を形成すること、また、上記▲2▼の反応層がめっき皮膜表層を不活性化して腐食の要因となるアノード反応を効果的に抑制すること、さらに、皮膜中に析出した析出化合物が腐食環境下で溶解して酸成分（リン酸イオンなど）が生成し、この酸成分がめっき皮膜から溶出した亜鉛イオンなどの金属イオンを捕捉（金属イオンと結合して不溶性化合物を形成）する自己補修作用が得られること、さらには、シランカップリング剤が酸成分によって活性化されためっき金属面と強固に結合し、めっき金属の溶解を抑制するとともに、皮膜形成樹脂とも結合することにより、密着性の高い緻密な皮膜が形成できること、などが考えられ、これらによる複合的な防食機構により、極めて優れた耐食性（耐白錆性）が得られるものと考えられる。

【0016】

10

また、この表面処理組成物中に水溶性リン酸塩や非クロム系防錆添加剤を配合することにより、さらに優れた耐食性が得られることが判った。これは水溶性リン酸塩も上記と同様に、その難溶性皮膜が腐食因子へのバリア性を発揮するとともに、溶出しためっき金属イオンをサン酸成分が捕捉し、めっき金属イオンとともに不溶性化合物を形成することが考えられる。また、非クロム系防錆添加剤は、腐食の起点で保護皮膜を形成するためにさらなる優れた防食性能が得られる。実際には、これらの複合的な効果により非常に優れた防食性能が得られる。

さらに、本発明では、以上述べた表面処理皮膜の上層に第二層皮膜として特定のキレート形成樹脂を主体とする高バリア性皮膜を形成させることにより、特に高度な防食効果が得られる。

20

【0017】

本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その特徴は以下のとおりである。

[1] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分（a）～（c）を含有する表面処理組成物を塗布し、乾燥することにより形成された皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、

30

（a）数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）以外のエポキシ基含有樹脂（B）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液

（b）シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

（c）リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物からなり、皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を形成したことを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【0018】

40

[2] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、成分（a）～（c）を含有する表面処理組成物を塗布し、乾燥することにより形成された皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、

（a）数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）以外のエポキシ基含有樹脂（B）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）と、該ヒドラジン誘導体（C）以外の活性水素含有化合物（D）とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液

（b）シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

50

(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物からなり、皮膜厚が0.5～2.0 μmの上層皮膜を形成したことを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【0019】

[3] 上記〔1〕または〔2〕の表面処理鋼板において、成分(a)の水性エポキシ樹脂分散液を得るためのエポキシ基含有樹脂（B）が、エポキシ当量150～5000のビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、その数平均分子量が1500～10000であることを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。 10

[4] 上記〔1〕～〔3〕のいずれかの表面処理鋼板において、成分(a)の水性エポキシ樹脂分散液がさらに、水酸基と架橋する基を有する硬化剤を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【0020】

[5] 上記〔1〕～〔4〕のいずれかの表面処理鋼板において、表面処理皮膜形成用の表面処理組成物がさらに、水溶性リン酸塩を、成分(a)の水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～60質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

[6] 上記〔5〕の表面処理鋼板において、表面処理皮膜形成用の表面処理組成物が、水溶性リン酸塩として、カチオン成分とP₂O₅成分のモル比[カチオン]/[P₂O₅]が0.4～1.0であって、且つカチオン種がMn、Mg、Al、Niの中から選ばれる1種以上である水溶性リン酸塩を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。 20

【0021】

[7] 上記〔1〕～〔6〕のいずれかの表面処理鋼板において、表面処理皮膜形成用の表面処理組成物がさらに、非クロム系防錆添加剤を、成分(a)の水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～50質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

[8] 上記〔1〕～〔7〕のいずれかの表面処理鋼板において、上層皮膜がさらに、非クロム系防錆添加剤を、樹脂組成物の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～50質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。 30

【0022】

[9] 上記〔7〕または〔8〕の表面処理鋼板において、表面処理皮膜形成用の表面処理組成物および／または上層皮膜が非クロム系防錆添加剤として、下記(e1)～(e5)の中から選ばれる1つ以上の防錆添加剤を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

(e1) 酸化ケイ素

(e2) カルシウムおよび／またはカルシウム化合物

(e3) 難溶性リン酸化合物

(e4) モリブデン酸化合物

40

(e5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の、S原子を含有する有機化合物

[10] 上記〔1〕～〔9〕のいずれかの表面処理鋼板において、成分(b)のシランカップリング剤として、反応性官能基としてアミノ基を有するシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

[11] 上記〔1〕～〔10〕のいずれかの表面処理鋼板において、上層皮膜がさらに、固形潤滑剤を、樹脂組成物の固形分100質量部に対して固形分の割合で1～30質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【0023】

[12] 亜鉛系めつき鋼板またはアルミニウム系めつき鋼板の表面に、(x) P、Zn 50

または／およびA₁、およびOを含有する非晶質化合物層と、(y)その上層に存在する、数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)とを反応させて得られた分散性樹脂をマトリックスとする有機樹脂マトリックス層とで構成される、皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を有し、その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂(E)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)からなる活性水素含有化合物(F)との反応生成物からなり、皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

10

【0024】

[13] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、(x)P、Znまたは／およびA₁、およびOを含有する非晶質化合物層と、(y)その上層に存在する、数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、該ヒドラジン誘導体(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させて得られた分散性樹脂をマトリックスとする有機樹脂マトリックス層とで構成される、皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を有し、その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂(E)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)からなる活性水素含有化合物(F)との反応生成物からなり、皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

20

【0025】

[14] 上記[12]または[13]の表面処理鋼板において、表面処理皮膜が、さらにシラン化合物を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

30

[15] 上記[12]～[14]のいずれかの表面処理鋼板において、表面処理皮膜が、P、Znまたは／およびA₁、およびOを含む析出化合物を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

[16] 上記[12]～[15]のいずれかの表面処理鋼板において、表面処理皮膜が、P、Znまたは／およびA₁、S₁およびOを含む析出化合物を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【0026】

[17] 上記[12]～[16]のいずれかの表面処理鋼板において、亜鉛系めっき鋼板の表面に表面処理皮膜を有し、その上に上層皮膜を有する表面処理鋼板であって、非晶質化合物層中のZnとPのモル比[Zn]/[P]が0.9～1.4であることを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

40

[18] 上記[15]～[17]のいずれかの表面処理鋼板において、亜鉛系めっき鋼板の表面に表面処理皮膜を有し、その上に上層皮膜を有する表面処理鋼板であって、表面処理皮膜が含有する析出化合物中のZnとPのモル比[Zn]/[P]が0.9～1.4であることを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【0027】

[19] 上記[15]～[17]のいずれかの表面処理鋼板において、亜鉛系めっき鋼板の表面に表面処理皮膜を有し、その上に上層皮膜を有する表面処理鋼板であって、表面処理皮膜が含有する析出化合物中のZnとPのモル比[Zn]/[P]が1.0未満であることを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

[20] 上記[12]～[19]のいずれかの表面処理鋼板において、表面処理皮膜がさらに、非クロム系防錆添加剤を、有機樹脂の固形分100質量部に対して固形分の割合

50

で0.1～50質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

[21] 上記[12]～[20]のいずれかの表面処理鋼板において、上層皮膜がさらに、非クロム系防錆添加剤を、樹脂組成物の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～50質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【0028】

[22] 上記[20]または[21]の表面処理鋼板において、表面処理皮膜および／または上層皮膜が非クロム系防錆添加剤として、下記(e1)～(e5)の中から選ばれる1つ以上の防錆添加剤を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。(e1)酸化ケイ素

(e2)カルシウムおよび／またはカルシウム化合物

10

(e3)難溶性リン酸化合物

(e4)モリブデン酸化合物

(e5)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の、S原子を含有する有機化合物

[23] 上記[12]～[22]のいずれかの表面処理鋼板において、上層皮膜がさらに、固形潤滑剤を、樹脂組成物の固形分100質量部に対して固形分の割合で1～30質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板。

【0029】

[24] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分(a)～(c)を含有する表面処理組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、

20

(a)数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液

(b)シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

(c)リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部

30

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂(E)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)からなる活性水素含有化合物(F)との反応生成物からなる塗料組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を形成することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

【0030】

[25] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分(a)～(c)を含有する表面処理組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、

(a)数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、該ヒドラジン誘導体(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液

40

(b)シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

(c)リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂(E)と一部または全部の化合物

50

が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物からなる塗料組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.5～2.0μm上層皮膜を形成することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。

本発明の表面処理鋼板のベースとなる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Fe合金めっき鋼板（電気めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板）、Zn-Cr合金めっき鋼板、Zn-Mn合金めっき鋼板、Zn-Co合金めっき鋼板、Zn-Co-Cr合金めっき鋼板、Zn-Cr-Ni合金めっき鋼板、Zn-Cr-Fe合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板（例えば、Zn-5%Al合金めっき鋼板、Zn-5.5%Al合金めっき鋼板）、Zn-Mg合金めっき鋼板、Zn-Al-Mgめっき鋼板（例えば、Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板、Zn-1.1%Al-3%Mg合金めっき鋼板）、さらにはこれらのめっき鋼板のめっき皮膜中に金属酸化物、ポリマーなどを分散した亜鉛系複合めっき鋼板（例えば、Zn-SiO₂分散めっき鋼板）などを用いることができる。

10

【0032】

また、上記のようなめっきのうち、同種または異種のものを2層以上めっきした複層めっき鋼板を用いることもできる。

20

また、本発明の表面処理鋼板のベースとなるアルミニウム系めっき鋼板としては、アルミニウムめっき鋼板、Al-Si合金めっき鋼板などを用いることができる。

また、めっき鋼板としては、鋼板面に予めNiなどの薄目付けめっきを施し、その上に上記のような各種めっきを施したものであってもよい。

めっき方法としては、電解法（水溶液中の電解または非水溶媒中の電解）、溶融法、気相法のうち、実施可能ないずれの方法を採用することもできる。

さらに、めっきの黒変を防止する目的で、めっき皮膜中に1～2000ppm程度のNi、Co、Feの微量元素を析出させたり、或いはめっき皮膜表面にNi、Co、Feを含むアルカリ性水溶液または酸性水溶液による表面調整処理を施し、これらの元素を析出させるようにしてもよい。

30

【0033】

次に、上記亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第一層皮膜として形成される表面処理皮膜およびこの皮膜形成用の表面処理組成物について説明する。

本発明の表面処理鋼板において、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成される表面処理皮膜は、下記成分（a）～（c）を含有する表面処理組成物を塗布し、乾燥することにより形成された表面処理皮膜である。この表面処理皮膜はクロムを全く含まない。

(a) 数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）以外のエポキシ基含有樹脂（B）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）と、さらに必要に応じて、このヒドラジン誘導体（C）以外の活性水素含有化合物（D）とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液
 (b) ジラシカッピング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

40

(c) リン酸および/またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部

【0034】

まず、上記成分（a）である水性エポキシ樹脂分散液について説明する。

この水性エポキシ樹脂分散液は、特定のポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A

50

)と、このポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、さらに必要に応じてこのヒドラジン誘導体(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させて得られた樹脂を水に分散させたものである。

【0035】

上記ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)は、数平均分子量400～2000のポリアルキレングリコールと、ビスフェノール型エポキシ樹脂と、活性水素含有化合物と、ポリイソシアネート化合物とを反応させて得られたものである。

上記ポリアルキレングリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどを用いることができるが、そのなかでも特に、ポリエチレングリコールが好適である。ポリアルキレングリコールの数平均分子量は、得られる樹脂の水分散性、貯蔵性などの点から400～20000、好ましくは500～10000の範囲が適している。

10

また、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するビスフェノール系化合物であって、特に、ビスフェノール系化合物とエピハロヒドリン(例えば、エピクロルヒドリン)との縮合反応によって得られるビスフェノールのジグリシジルエーテルが、可撓性および防食性に優れた皮膜が得られやすいため好適である。

【0036】

ビスフェノール型エポキシ樹脂の調製に使用することができるビスフェノール系化合物の代表例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)-2,2-プロパンなどが挙げられる。このようなビスフェノール系化合物を用いて調製されるエポキシ樹脂のうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は可撓性および防食性などに優れた皮膜を得られるという点で特に好適である。

20

また、ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂の製造時における製造安定性などの点から、一般に約310～10000、特に望ましくは約320～2000の数平均分子量を有していることが好ましく、また、エポキシ当量は約155～5000、特に望ましくは約160～1000の範囲のものが好ましい。

30

【0037】

上記活性水素含有化合物は、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)中のイソシアネート基のプロッキングのために使用されるものである。その代表的なものとしては、例えば、メタノール、エタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの1価アルコール；酢酸、プロピオシ酸などの1価カルボン酸；エチルメルカプタンなどの1価チオールが挙げられる。また、それ以外のプロッキング剤(活性水素含有化合物)としては、ジエチルアミンなどの第2級アミン；ジエチレントリアミン、モノエタノールアミンなどの1個の第2級アミノ基またはヒドロキシル基と1個以上の第1級アミノ基を含有するアミン化合物の第1級アミノ基を、ケトン、アルデヒド若しくはカルボン酸と、例えば100～230℃の温度で加熱反応させることによりアルジミン、ケチミン、オキサゾリン若しくはイミダゾリンに変性した化合物；メチルエチルケトキシムなどのオキシム；フェノール、ノニルフェノールなどのフェノール類などが挙げられる。これらの化合物は一般に30～2000、特に望ましくは30～200の範囲の数平均分子量を有することが好ましい。

40

【0038】

上記ポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を2個以上、好ましくは2個または3個有する化合物であり、ポリウレタン樹脂の製造に一般に用いられるものが同様に使用できる。そのようなポリイソシアネート化合物としては、脂肪族系、脂環族系、芳香族系などのポリイソシアネート化合物が含まれる。代表的なものとしては、ヘキ

50

サメチレンジイソシアネート (HMDI)、HMDI のビウレット化合物、HMDI のイソシアヌレート化合物などの脂肪族系ポリイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート (IPDI)、IPDI のビウレット化合物、IPDI のイソシアヌレート化合物、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環族系ポリイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネート化合物などを例示できる。

【0039】

ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) の製造時における各成分の配合割合は、一般には下記の範囲とするのが適当である。

すなわち、ポリアルキレングリコールの水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基との当量比は 1/1, 2~1/10、好ましくは 1/1, 5~1/5、特に好ましくは 1/1, 5~1/3 とするのが適当である。また、活性水素含有化合物の水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基との当量比は 1/2~1/100、好ましくは 1/3~1/50、特に好ましくは 1/3~1/20 とするのが適当である。また、ポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂および活性水素含有化合物の水酸基の合計量とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基との当量比は 1/1, 5 以下、好ましくは 1/0, 1~1/1, 5、特に好ましくは 1/0, 1~1/1, 1 とするのが適当である。

10

【0040】

上記ポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物およびポリイソシアネート化合物の反応は、公知の方法により行うことができる。

20

上記で得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) と、このポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) 以外のエポキシ基含有樹脂 (B) と、活性水素を有するヒドラジン誘導体 (C) と、さらに必要に応じてこのヒドラジン誘導体 (C) 以外の活性水素含有化合物 (D) とを反応させることにより、容易に水中に分散することができ、且つ素材に対する付着性の良好なエポキシ樹脂を得ることができる。

【0041】

上記ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂 (A) 以外のエポキシ基含有樹脂 (B) としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ノボラック型フェノールなどのポリフェノール類とエピクロルヒドリンなどのエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル基を導入してなるか、若しくはこのグリシジル基導入反応生成物にさらにポリフェノール類を反応させて分子量を増大させてなる芳香族エポキシ樹脂；さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。これらのエポキシ樹脂は、特に低温での皮膜形成性を必要とする場合には数平均分子量が 1500 以上であることが好適である。

30

また、エポキシ基含有樹脂 (B) としては、上記エポキシ基含有樹脂中のエポキシ基または水酸基に各種変性剤を反応させた樹脂を挙げることができ、例えば、乾性油脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂；アクリル酸またはメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分で変性したエポキシアクリレート樹脂；イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂などを挙げができる。

40

【0042】

さらに、エポキシ基含有樹脂 (B) としては、エポキシ基を有する不飽和モノマーとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを必須とする重合性不飽和モノマー成分を溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法などによって合成したエポキシ基含有モノマーと共に重合したアクリル系共重合体樹脂を挙げることができ、上記重合性不飽和モノマー成分としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、n-、i-s-o-若しくは t-e-r-t-ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸の C₁~C₂₄ のアルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、スチレン

50

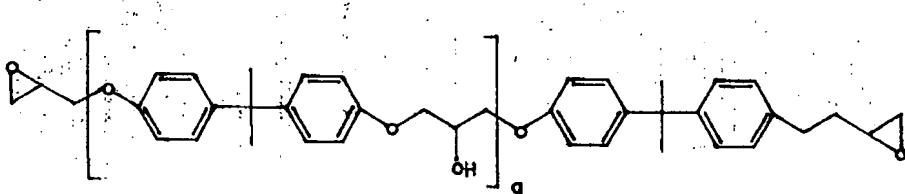
、ビニルトルエン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドのC1~4アルキルエーテル化物；N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げることができる。また、エポキシ基を有する不飽和モノマーとしては、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、3,4エポキシシクロヘキシル-1-メチル(メタ)アクリレーなど、エポキシ基と重合性不飽和基を持つものであれば、特に制限されるものではない。

また、このアクリル系共重合体樹脂はポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

【0043】

上記エポキシ基含有樹脂(B)として特に好ましいのは、ビスフェノールAとエピパロヒドリンとの反応生成物である下記化学構造式に代表される樹脂であり、耐食性に優れているため特に好適である。

【化1】



10

20

上記化学構造式中、qは0~50の整数、好ましくは1~40の整数、特に好ましくは2~20の整数である。

このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂は、当業界において広く知られた製造法により得ることができる。

【0044】

上記エポキシ基含有樹脂(B)のエポキシ基と反応する活性水素含有化合物としては、下記のものが挙げられる。

- ・活性水素を有するヒドラジン誘導体
- ・活性水素を有する第1級または第2級のアミン化合物
- ・アンモニア、カルボン酸などの有機酸
- ・塩化水素などのハロゲン化水素類
- ・アルコール類、チオール類
- ・活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンと酸との混合物である4級塩化剤

30

上記水性エポキシ樹脂分散液を調整する際には、これらの1種または2種以上を使用できるが、優れた耐食性を得るために、活性水素含有化合物の少なくとも一部(好ましくは全部)は、活性水素を有するヒドラジン誘導体であることが必要である。すなわち、これらのうち活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を必須成分とし、必要に応じてこのヒドラジン誘導体(C)以外の活性水素含有化合物(D)を用いる。

40

【0045】

上記活性化水素を有するアミン化合物の代表例としては、以下のものを挙げができる。

- (1) ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒドまたはカルボン酸と例えば100~230℃程度の温度で加熱反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリンまたはイミダゾリンに変性した化合物；
- (2) ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-iso-プロパノール

50

アミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；

【0046】

(3) モノエタノールアミンなどのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られる第2級アミン含有化合物；

(4) モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2'(アミノプロポキシ)エチルエーテルなどのアルカノールアミンの1級アミン基をケチミンに変性した化合物；

【0047】

活性水素含有化合物の一部として使用できる上記4級塩化剤は、活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンはそれ自体ではエポキシ基と反応性を有しないので、これらをエポキシ基と反応可能とするために酸との混合物としたものである。4級塩化剤は、必要に応じて水の存在下でエポキシ基と反応し、エポキシ基含有樹脂と4級塩を形成する。4級塩化剤を得るために使用される酸は、酢酸、乳酸などの有機酸、塩酸などの無機酸のいずれでもよい。また、4級塩化剤を得るために使用される活性水素を有しないヒドラジン誘導体としては、例えば3,6-ジクロロピリダジンなどを、また、第3級アミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

10

【0048】

上記活性水素含有化合物で最も有用で耐食性に優れた性能を発現するのが、活性水素を有するヒドラジン誘導体である。

活性水素を有するヒドラジン誘導体の具体例としては、例えば以下のものを挙げができる。

▲1▼ カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、チオカルボヒドラジド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、アミノポリアクリルアミドなどのヒドラジド化合物；

▲2▼ ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラゾロン、3-アミノ-5-メチルピラゾールなどのピラゾール化合物；

30

【0049】

▲3▼ 1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,3-ジヒドロ-3-オキソ-1,2,4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(1水和物)、6-メチル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、6-フェニル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、5-ヒドロキシ-7-メチル-1,3,8-トリアザインドリジンなどのトリアゾール化合物；

【0050】

▲4▼ 5-フェニル-1,2,3,4-テトラゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1,2,3,4-テトラゾールなどのテトラゾール化合物；

40

▲5▼ 5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールなどのチアジアゾール化合物；

▲6▼ マレイン酸ヒドラジド、6-メチル-3-ピリダゾン、4,5-ジクロロ-3-ピリダゾン、4,5-ジプロモ-3-ピリダゾン、6-メチル-4,5-ジヒドロ-3-ピリダゾンなどのピリダジン化合物；

また、これらのなかでも5員環または6員環の環状構造を有し、環状構造中に窒素原子を有するピラゾール化合物、トリアゾール化合物が特に好適である。

これらのヒドラジン誘導体は1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

50

【0051】

以上述べたようなポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、このポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、さらに必要に応じてこのヒドラジン誘導体(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを、好ましくは10～300℃、より好ましくは50～150℃の温度で約1～8時間反応させ、これにより得られる樹脂を水中に分散させることにより、上述した水性エポキシ樹脂分散液を得ることができる。

【0052】

上記反応は有機溶剤を加えて行ってもよく、使用する有機溶剤の種類は特に限定されない。例えは、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；エタノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの水酸基を含有するアルコール類やエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル類；トルエン、キレンなどの芳香族炭化水素等を例示でき、これらの1種または2種以上を使用することができる。また、これらのなかでエポキシ樹脂との溶解性、皮膜形成性等の面からは、ケトン系またはエーテル系の溶剤が特に好ましい。

10

20

30

【0053】

ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)との配合比率は、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)およびエポキシ基含有樹脂(B)中のエポキシ基に対するヒドラジン誘導体(C)中の活性水素基の当量比が0.01～1.0、好ましくは0.1～8、さらに好ましくは0.2～4となるようになることが、耐食性や樹脂の水分散性などの観点から適当である。

また、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)の一部を活性水素含有化合物(D)に置き換えることもできるが、置き換える量としては90モル%以下、好ましくは7.0モル%以下、より好ましくは10～60モル%の範囲内とすることが防食性、付着性の観点から適当である。

30

【0054】

また、緻密なバリア皮膜を形成するために、樹脂組成物中に硬化剤を配合し、皮膜を加熱硬化させることが望ましい。樹脂組成物による皮膜を形成する場合の硬化方法としては、(1)イソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を利用する硬化方法、(2)メラミン、尿素およびベンゾグアナミンの中から選ばれた1種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に炭素数1～5の1価アルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂と基体樹脂中の水酸基との間のエーテル化反応を利用する硬化方法、が適当であるが、このうちイソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を主反応とすることが特に好適である。

40

【0055】

上記(1)の硬化方法で用いることができる硬化剤としてのポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族(複素環を含む)または芳香族イソシアネート化合物、若しくはそれらの化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物である。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば以下のものが例示できる。

【0056】

▲1 ▼1 m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、o-またはp-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート

50

ン樹脂などの1種または2種以上を、全樹脂固形分中での割合で15 mass %程度を上限として配合してもよい。

【0062】

次に、上記成分(b)であるシランカップリング剤について説明する。

このシランカップリング剤としては、例えば、ビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -（3',4'エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシジラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -グロロプロピルトリメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチルーブチリデン）プロピルアミン、N-（ビニルベンジルアミン）- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができ、これらの1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

20

30

【0063】

本発明において、表面処理組成物が特定の酸成分とともにシランカップリング剤を含むことにより耐白錆性が向上するには、先に述べたような理由が考えられる。

また、上記シランカップリング剤のなかでも、上記成分(a)の分散性樹脂と反応性が高い官能基を有するという観点から、特に反応性官能基としてアミノ基を有すシランカップリング剤が好ましい。このようなシランカップリング剤としては、例えば、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミソプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメタクリロキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられ、具体的には、信越化学（株）製の「KBM-903」、「KBE-903」、「KBM-603」、「KBE-602」、「KBE-603」（いずれも商品名）などを用いることができる。

40

【0064】

シランカップリング剤の配合量は、上記成分(a)である水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部、好ましくは5～100質量部、さらに好ましくは15～50質量部とするのが適当である。シランカップリング剤の配合量が1質量部未満では耐食性が劣り、一方、300質量部を超えると十分な皮膜が形成できないため、分散性樹脂との密着性とバリア性を高める効果が發揮できず、耐食性が低下する。

40

【0065】

次に、上記成分(c)であるリン酸および/またはヘキサフルオロ金属酸は、不活性なめっき金属表面に作用してめっき金属表面を活性化させる作用を有する。このリン酸とヘキサフルオロ金属酸はそれぞれ単独で用いてもよいし、併用してもよい。

ヘキサフルオロ金属酸の種類は特に限定されないが、特にフッ化チタン酸、フッ化ジルコン酸、けいフッ酸などのようなTi、Si、Zrの中から選ばれる1種以上の元素を含むヘキサフルオロ金属酸が好ましく、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0066】

リン酸および/またはヘキサフルオロ金属酸の配合量は、上記成分(a)である水性エポ

50

キシ樹脂分散液の固形分 100 質量部に対して、合計で 0.1 ~ 80 質量部、好ましくは 1 ~ 60 質量部、さらに好ましくは 5 ~ 50 質量部とするのが適当である。リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸の配合量が 0.1 質量部未満では耐食性が劣り、一方、80 質量部を超えると皮膜の可溶成分が増えることから、耐食性が低下するため好ましくない。

【0067】

表面処理組成物には、耐食性向上を目的として、必要に応じて水溶性リン酸塩を配合することができる。この水溶性リン酸塩としては、例えば、オルトリニン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸などの金属塩の 1 種又は 2 種以上を用いることができる。また、有機リン酸の塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩およびこれらの金属塩）の 1 種以上を添加してもよい。また、それらのなかでも第一リン酸塩が表面処理組成物の安定性などの面から好適である。10

皮膜中のリン酸塩の存在形態も特別な限定ではなく、また、結晶若しくは非結晶であるか否かも問わない。また、皮膜中のリン酸塩のイオン性、溶解度についても特別な制約はない。水溶性リン酸塩を配合することにより耐食性が向上する理由は、水溶性リン酸塩が皮膜形成時に緻密な難溶性化合物を形成するためであると考えられる。

【0068】

先に述べたようにシランカップリング剤は活性化されためっき金属と皮膜形成樹脂の両方と化学結合することで、めっき金属と皮膜形成樹脂との優れた密着性と耐食性が得られるが、めっき金属表面には不可避免に不活性な部分が存在し、このような不活性なサイトでは上記化学結合が生じにくく防錆効果を十分発揮できない。水溶性リン酸塩はこのようなめっき皮膜の部分に対して、皮膜形成時に緻密な難溶性化合物を形成する。すなわち、水溶性リン酸塩のリン酸イオンによるめっき皮膜の溶解に伴いめっき皮膜／表面処理組成物界面で pH が上昇し、その結果、水溶性リン酸塩の沈殿物皮膜が形成され、これが耐食性の向上に寄与する。20

【0069】

また、特に優れた耐食性を得るという観点からは、水溶性リン酸塩のカチオン種としては Al、Mn、Ni、Mg が特に望ましく、これらの中から選ばれる 1 種以上の元素を含む水溶性リン酸塩を用いることが好ましい。このような水溶性リン酸塩としては、例えば、第一リン酸アルミニウム、第一リン酸マンガン、第一リン酸ニッケル、第一リン酸マグネシウムが挙げられ、これらのうちでも特に第一リン酸アルミニウムが最も好ましい。また、そのカチオン成分と P₂O₅ 成分のモル比 [カチオン] / [P₂O₅] は 0.4 ~ 1.0 であることが好ましい。モル比 [カチオン] / [P₂O₅] が 0.4 未満では可溶性のリン酸によって皮膜の難溶性が損なわれ、耐食性が低下するので好ましくない。一方、1.0 を超えると処理液安定性が著しく失われる所以好ましくない。30

【0070】

この水溶性リン酸塩の配合量は、上記成分 (a) である水性エポキシ樹脂分散液の固形分 100 質量部に対して、固形分の割合で 0.1 ~ 60 質量部、好ましくは 0.5 ~ 40 質量部、さらに好ましくは 1 ~ 30 質量部とするのが適当である。水溶性リン酸塩の配合量が 0.1 質量部未満では耐食性の向上効果が十分でなく、一方、60 質量部を超えると皮膜の可溶成分が増えることから、耐食性が低下するため好ましくない。40

【0071】

表面処理組成物には、耐食性向上を目的として、必要に応じて非クロム系防錆添加剤を配合することができる。表面処理組成物中にこのような非クロム系防錆添加剤を配合することにより、特に優れた防食性能（自己補修性）を得ることができる。

この非クロム系防錆添加剤は、特に下記 (e 1) ~ (e 5) の中から選ばれる 1 つ以上を用いることが好ましい。

(e 1) 酸化ケイ素

(e 2) カルシウム又はカルシウム化合物

(e 3) 難溶性リン酸化合物

▲2▼ 上記▲1▼の化合物単独またはそれらの混合物と多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール類；グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトールなどの4価アルコール；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなど）との反応生成物であって、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物。

これらのポリイソシアネート化合物は、1種を単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

【0057】

また、ポリイソシアネート化合物の保護剤（ブロック剤）としては、例えば、

▲1▼ メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコールなどの脂肪族モノアルコール類；
10

▲2▼ エチレングリコールおよび／またはジエチレングリコールのモノエーテル類、例えれば、メチル、エチル、プロピル（n-, iso）、ブチル（n-, iso, sec）などのモノエーテル；

▲3▼ フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール；

▲4▼ アセトオキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシム；

などが使用でき、これらの1種または2種以上と前記ポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、少なくとも常温下で安定に保護されたポリイソシアネート化合物を得ることができる。

【0058】

このようなポリイソシアネート化合物（a2）は、水性エポキシ樹脂分散液（a）（上記成分（a））に対して、硬化剤として（a）/（a2）=95/5～55/45（不揮発分の質量比）、好ましくは（a）/（a2）=90/10～65/35の割合で配合するのが適当である。ポリイソシアネート化合物には吸水性があり、これを（a）/（a2）=55/45を超えて配合すると表面処理皮膜の密着性を劣化させてしまう。さらに、未反応のポリイソシアネート化合物が上層皮膜中に移動し、上層皮膜の硬化阻害や密着性不良を起こしてしまう。このような観点から、ポリイソシアネート化合物（a2）の配合量は（a）/（a2）=55/45以下とすることが好ましい。

【0059】

なお、水分散性樹脂は以上のような架橋剤（硬化剤）の添加により十分に架橋するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第1スズ、ナフテン酸亜鉛、硝酸ビスマスなどが使用できる。

また、付着性など若干の物性向上を狙いとして、エポキシ基含有樹脂（B）とともに公知のアクリル、アルキッド、ポリエステル等の樹脂を混合して用いることもできる。

【0060】

ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）、エポキシ基含有樹脂（B）および活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）（さらに必要に応じて活性水素含有化合物（D））の反応生成物を水分散化するには、例えば以下の手法を探ることができる。

▲1▼ エポキシ基含有樹脂（すなわち、樹脂（A）、（B））のエポキシ基と活性水素含有化合物である二塩基酸または第2級アミンなどを反応させ、中和剤である3級アミン、酢酸または磷酸などで中和、水分散化させる手法
40

▲2▼ エポキシ樹脂とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの末端水酸基含有ポリアルキレンオキサイドをイソシアネートと反応させてなる変性エポキシ樹脂を分散剤に用いて、水分散化させる手法

▲3▼ 上記▲1▼と▲2▼を併用する手法

【0061】

表面処理組成物には、上述した特定の水分散性樹脂以外に、その他の水分散性樹脂および／または水溶性樹脂として、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、エチレン系樹脂、アルキッド系樹脂、フェノール樹脂、オレフィ

(e 4) モリブデン酸化合物

(e 5) トリアゾール類、チオニル類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる 1 種以上の、S 原子を含有する有機化合物

これら (e 1) ~ (e 5) の非クロム系防錆添加剤の詳細及び防食機構は以下の通りである。

【0072】

まず、上記 (e 1) の成分としては微粒子シリカであるコロイダルシリカや乾式シリカを使用することができるが、耐食性の観点からは特に、カルシウムをその表面に結合させたカルシウムイオン交換シリカを使用するのが望ましい。

コロイダルシリカとしては、例えば、日産化学(株)製のスノーテックス O、20、30、40、C、S(いずれも商品名)を用いることができ、また、ヒュームドシリカとしては、日本エプロジル(株)製の A E R O S I L R 971、R 812、R 811、R 974、R 202、R 805、130、200、300、300 C F(いずれも商品名)を用いることができる。また、カルシウムイオン交換シリカとしては、W. R. Grace & Co. 製の SHIELDEX C 303、SHIELDEX AC 3、SHIELDEX AC 5(いずれも商品名)、富士シリシア化学(株)製の SHIELDEX、SHIELDEX SY 710(いずれも商品名)などを用いることができる。これらシリカは、腐食環境下において緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制する。

【0073】

また、上記 (e 2)、(e 3) の成分は沈殿作用によって特に優れた防食性能(自己補修性)を発現する。

上記 (e 2) の成分であるカルシウム化合物は、カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物、カルシウム塩のいずれでもよく、これらの 1 種または 2 種以上を使用できる。また、カルシウム塩の種類にも特に制限はなく、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどのようなカチオンとしてカルシウムのみを含む单塩のほか、リン酸カルシウム・亜鉛・リン酸カルシウム・マグネシウムなどのようなカルシウムとカルシウム以外のカチオンを含む複塩を使用してもよい。この (e 2) の成分は、腐食環境下においてめっき金属である亜鉛やアルミニウムよりも卑なカルシウムが優先溶解し、これがカソード反応により生成した OH⁻ と緻密で難溶性の生成物として欠陥部を封鎖し、腐食反応を抑制する。また、上記のようなシリカとともに配合された場合には、表面にカルシウムイオンが吸着し、表面電荷を電気的に中和して凝集する。その結果、緻密で且つ難溶性の保護皮膜が生成して腐食が封鎖し、腐食反応を抑制する。

【0074】

また、上記 (e 3) である難溶性リン酸化合物としては、難溶性リン酸塩を用いることができる。この難溶性リン酸塩は单塩、複塩などの全ての種類の塩を含む。また、それを構成する金属カチオンに限定はなく、難溶性のリン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムなどのいずれの金属カチオンでもよい。また、リン酸イオンの骨格や縮合度などにも限定はなく、正塩、二水素塩、一水素塩または亜リン酸塩のいずれでもよく、さらに、正塩はオルトリニン酸塩の他、ポリリン酸塩などの全ての縮合リン酸塩を含む。この難溶性リン化合物は、腐食によって溶出しためっき金属の亜鉛やアルミニウムが、加水分解により解離したリン酸イオンと錯形成反応により緻密で且つ難溶性の保護皮膜を生成して腐食起点を封鎖し、腐食反応を抑制する。

【0075】

また、上記 (e 4) のモリブデン酸化合物としては、例えば、モリブデン酸塩を用いることができる。このモリブデン酸塩は、その骨格、縮合度に限定はなく、例えばオルトモリブデン酸塩、パラモリブデン酸塩、メタモリブデン酸塩などが挙げられる。また、单塩、複塩などの全ての塩を含み、複塩としてはリン酸モリブデン酸塩などが挙げられる。モリブデン酸化合物は不動態化効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食環境下で溶存酸素と共にめっき皮膜表面に緻密な酸化物を形成することで腐食起点を封鎖し、腐食

10

20

30

40

50

反応を抑制する。

【0076】

また、上記(e 5)の有機化合物としては、例えば、以下のようなものを挙げることができる。すなわち、トリアゾール類としては、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾールなどが、またチオール類としては、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、2-メルカプトベンツイミダゾールなどが、またチアジアゾール類としては、5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどが、またチアゾール類としては、2-N, N-ジエチルチオベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール類などが、またチウラム類としては、テトラエチルチウラムジスルフィドなどが、それぞれ挙げられる。これらの有機化合物は吸着効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食によって溶出した亜鉛やアルミニウムがこれらの有機化合物が有する硫黄を含む極性基に吸着して不活性皮膜を形成することで腐食起点を封鎖し、腐食反応を抑制する。

10

【0077】

非クロム系防錆添加剤の配合量は、上記成分(a)である水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して、固形分の割合で0.1~50質量部、好ましくは0.5~30質量部とするのが適当である。この非クロム系防錆添加剤の配合量が0.1質量部未満では、耐アルカリ脱脂後の耐食性向上効果が十分に得られず、一方、50質量部を超えると塗装性及び加工性が低下するだけでなく、耐食性も低下するので好ましくない。

20

なお、上記(e 1)~(e 5)の防錆添加剤を2種以上複合添加してもよく、この場合にはそれぞれ固有の防食作用が複合化されるため、より高度の耐食性が得られる。特に、上記(e 1)の成分としてカルシウムイオン交換シリカを用い、且つこれに(e 3)、(e 4)、(e 5)の成分の1種以上、特に好ましくは(e 3)~(e 5)の成分の全部を複合添加した場合に特に優れた耐食性が得られる。

20

【0078】

また、表面処理皮膜(および表面処理組成物)中には、腐食抑制剤として、他の酸化物微粒子(例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなど)、リンモリブデン酸塩(例えば、リンモリブデン酸アルミニウムなど)、有機インヒビター(例えば、ヒドラジンおよびその誘導体、チオール化合物、チオカルバミン酸塩など)などの1種または2種以上を添加できる。

30

【0079】

さらに必要に応じて、表面処理皮膜(および表面処理組成物)中には添加剤として、有機着色顔料(例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など)、着色染料(例えば、水溶性アゾ系金属染料など)、無機顔料(例えば、酸化チタンなど)、導電性顔料(例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など)、カップリング剤(例えば、チタンカップリング剤など)、メラミン・シアヌル酸付加物などの1種または2種以上を添加することができる。

40

以上のような成分を含む表面処理組成物により形成される表面処理皮膜は、乾燥膜厚が0.01~1.0μm、好ましくは0.1~0.8μmとする。乾燥膜厚が0.01μm未満では耐食性が不十分であり、一方、1.0μmを超えると導電性や加工性が低下する。

【0080】

次に、以上述べた表面処理皮膜の具体的な皮膜構造について説明する。

本発明において亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成される表面処理皮膜の皮膜構造は、P、Znまたは/およびA1、およびOを含有する非晶質化合物層と、その上層のヒドラジン誘導体で変性した特定のエポキシ基含有樹脂、すなわち、数平均分子量400~20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、このポリアルキレングリコール変性エ

50

ポキシ樹脂（A）以外のエポキシ基含有樹脂（B）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）と、さらに必要に応じてこのヒドラジン誘導体（C）以外の活性水素含有化合物（D）とを反応させて得られた分散性樹脂をマトリックスとする有機樹脂マトリックス層とからなるもので、好ましくは皮膜（非晶質化合物層または／および有機樹脂マトリックス層）中に、P、Znまたは／およびA1、およびOを含む析出化合物、さらに好ましくはP、Znまたは／およびA1、S1およびOを含む析出化合物を含有したものである。この表面処理皮膜はクロムを全く含まない。

【0081】

亜鉛系めっき鋼板などの下地めっき鋼板に、クロムフリー皮膜によって優れた耐食性（耐白錆性）を付与するためには、先に述べたように、10

▲1▼ 有機樹脂によって腐食因子の拡散障壁となる高度なバリア層を形成し、カソード反応を抑制する。

▲2▼ 表面処理組成物とめっき皮膜表層との反応によってめっき皮膜表層に緻密な不活性層（反応層）を形成し、この不活性層によるめっき皮膜表面の不活性化作用によってアノード反応を抑制する。

ことが効果的であり、さらに好ましくは、

▲3▼ 上記不活性層の欠損部分（若しくは破損部分）と反応してこれを修復し、その部分から溶出ししようとする亜鉛イオンなどの金属イオンを捕捉・難溶化する自己補修物質を有する（すなわち、自己補修性を有する）。

ことが効果的である。20

【0082】

本発明の表面処理鋼板が有する上記表面処理皮膜によれば、上層側の有機樹脂マトリックス層によって高度のバリア性（上記▲1▼の作用）が付与されるとともに、下層側の非晶質化合物層によってめっき皮膜表層の不活性化作用（上記▲2▼の作用）が付与され、さらに、好ましくは皮膜中に含有する析出化合物により自己補修性（上記▲3▼の作用）が付与され、これらの複合的な作用により表面処理鋼板に高度な耐食性が付与されることになる。

上記非晶質化合物層は、表面処理組成物とめっき皮膜表層とが反応することにより生成した非晶質化合物の濃化層ないし皮膜であり、めっき皮膜成分であるZn、A1に由来するZnまたは／およびA1を含む化合物からなるものである。めっき鋼板が亜鉛系めっき鋼板である場合、上記非晶質化合物の組成上の特徴は、ZnとPを等モル含むこと、より具体的には、ZnとPのモル比[Zn] / [P] が0.9 ~ 1.4である点にある。この化合物は第二リン酸塩系の化合物（例えば、ZnHPO₄ · 2H₂O）であると推定される。

【0083】

このような非晶質化合物層が形成されることにより優れた耐白錆性が得られるのは、すでに述べたように、この非晶質化合物層がめっき層表層を不活性化することにより、腐食因子が上層側のバリア層（有機樹脂マトリックス層）を突き抜けてめっき皮膜の表面に至っても、白錆の発生に関わるアノード反応が抑制されるためであると考えられる。

この非晶質化合物層の層厚は、耐食性の点から10nm以上であることが好ましい。40

非晶質化合物層を積極的に形成させるためには、表面処理組成物を塗布した後の加熱処理を誘導加熱方式（誘導加熱炉）で行うことが好ましい。これは、誘導加熱方式による加熱では、鋼板側から加熱されるためめっき皮膜と表面処理組成物との反応が促進され、非晶質化合物層の生成に有利な条件となるからである。

【0084】

表面処理皮膜は、通常、表面処理組成物に含まれるシランカップリング剤に由来するシラン化合物を含有している。なお、このシラン化合物は、シランカップリング剤としての組成で含有されている場合も含む。

また、表面処理皮膜により高度な耐白錆性を付与するためには、表面処理皮膜が特定の析出化合物を含有することが好ましい。この析出化合物は、P、Znまたは／およびA1、50

及びOを含む非晶質の析出化合物であり、さらにこの析出化合物がS-Iを含むことにより、耐白錆性の向上効果がより高められる。この析出化合物中に含まれるZn, A-Iはめっき皮膜成分であるZn, A-Iに由来するものであり、また、S-Iは表面処理組成物に含まれるシランカップリング剤に由来するものである。

【0085】

上記析出化合物は、めっき皮膜から溶解しためっき金属と表面処理組成物中の主として酸成分との反応生成物（化合物）であると考えられ、表面処理組成物中に適量の酸成分（リン酸など）を含ませることにより皮膜中に生成（析出）させることができる。また、上記析出物のうち、S-Iを含有する析出化合物は、表面処理組成物中のシランカップリング剤成分が化合物中に取り込まれたものであり、このような析出化合物も表面処理組成物中のシランカップリング剤の添加量を適正化（添加量を比較的多目にすること）することにより皮膜中に生成（析出）させることができる。
10

【0086】

表面処理皮膜中に上記析出化合物が含有されることにより耐白錆性が向上する理由は必ずしも明らかではないが、析出化合物から溶出したリン酸イオンなどの酸成分が、腐食過程でめっき皮膜から溶出した亜鉛イオンなどの金属イオンと結合して不溶性化合物が生成され、安定な沈殿保護皮膜を形成して腐食を抑制する（自己補修性を発揮する）ためであると推定される。

また、析出化合物にS-Iが含まれることによって、より優れた耐白錆性が得られる理由も必ずしも明らかではないが、S-Iの含有によって腐食環境下での析出化合物の溶解性が高まるごと、析出化合物中のS-Iが非晶質化合物層に取り込まれることにより、腐食過程でめっき皮膜から溶出する亜鉛イオンなどの金属イオンとの反応生成物がより安定になると、などの要因が考えられる。
20

めっき鋼板が亜鉛系めっき鋼板である場合、通常、表面処理皮膜が含有する析出化合物はZnとPを等モル含むものである。より具体的には、ZnとPのモル比[Zn]/[P]が0.9~1.4であり、この化合物は第二リン酸塩系の化合物（例えば、Zn₂HPO₄·2H₂O）であると推定される。

【0087】

一方、表面処理皮膜中にZnとPのモル比[Zn]/[P]が1.0未満である析出化合物を析出させた場合には、ZnとPを等モル含む析出化合物を析出させた場合に較べて耐白錆性がより向上する。このモル比[Zn]/[P]が1.0未満の析出化合物は、水に可溶な第一リン酸塩（例えば、Zn(H₂PO₄)₂·H₂O）主体の化合物であると推定される。このような化合物を析出させることによって特に優れた耐白錆性が得られる理由は必ずしも明らかではないが、この析出化合物が、非晶質化合物層の欠損部分から溶出しそうとする亜鉛イオンなどの金属イオンと反応して、難溶性の第二リン酸塩（例えば、第二リン酸亜鉛）を形成することで、自己補修物質としての高度の機能を果たすためであると推定される。
30

【0088】

以上述べた表面処理皮膜の膜厚は、先に述べたように、0.01~2.0μm、好ましくは0.1~1.5μmである。また、表面処理皮膜中には、先に述べたように非クロム系防錆添加剤、固体潤滑剤などを含有させることができる。

また、表面処理皮膜を形成するための表面処理組成物は、上述したような化合物層（非晶質化合物層）や析出化合物を生成させるため水溶媒系のものである必要があり、したがって、有機樹脂としては分散性樹脂が用いられる。

【0089】

次に、上述した表面処理皮膜の皮膜組成の測定方法の詳細について説明する。現在広く用いられている透過電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析装置により求めた皮膜断面の局所的な組成の定量値は、断面試料の作成方法、データの測定条件、データ処理法、定量補正計算法などによって変わってしまうのが実態である。これは、▲1▼透過電子顕微鏡で観察可能な未知試料に適した元素分析用標準試料を逐次準備することが実質的に不可能で
40

あるため、標準試料を用いない理論計算に基づく定量計算を採用せざるを得ず、そのための計算モデルが多様である。▲2▼N a以下の軽元素に対するN a以上の重元素の相対濃度の定量計算方法が世界的にも確立されていない、などの理由によるものである。こうした状況に加えて、断面試料の形状や断面試料の支持台などに起因する、測定対象部分以外からの特性X線の取り扱い方も定量結果を大きく左右する。

【0090】

そこで、本発明では、上記皮膜組成の測定に以下のような方法を用いた。まず、透過電子顕微鏡用の断面試料の作成には、日立製作所社製の収束イオンビーム加工装置(Focused Ion Beam: FIB) FB2000Aに付設したマイクロサンプリング機構を用いた。なお、FIB加工に先立って、断面試料を作成する表面処理鋼板の試料片の表面には、イオンビーム照射によるダメージからこれを保護するため、Cの保護膜を200nm前後フラッシュ蒸着し、その上にさらにAuの保護膜を約100nmスパッタコーティングした。FIB加工装置に導入した供試材の断面試料切り出し部分の表面には、FIB加工装置の化学気相蒸着(CVD)機構を用いてさらにC保護膜を500nm前後被覆した上で、断面試料の切り出し加工を行った。マイクロサンプリング機構を用いて取り出した断面試料は、Mo製の半月板状特殊メッシュの直線部分にCVD機構を利用して固定した上で、透過電子顕微鏡観察に適する膜厚まで仕上げた。

このようにして作成した断面試料の組成分析には、電界放出型電子銃を搭載したPhilips社製の透過電子顕微鏡CM20FEGと、これに付設したSuper-UTW型検出器を備えたEDAX社製のエネルギー分散型X線分析装置Phoenixを用いた。なお、顕微鏡像観察ならびに元素分析時の加速電圧はいずれも200kVとした。

【0091】

非晶質化合物層および析出化合物の組成は、これらの位置から収集したスペクトルデータからバックグラウンド除去・ピーク分離・定量補正計算を行って求めた。その際、バックグラウンド処理を自動で行うと軽元素域での正味の強度(ネット強度)が適切に計算されない場合があるため、ピークが出現しないエネルギー位置をマニュアルで指定し、これを結ぶマニュアルバックグラウンド方式で処理(除去)した。ピーク分離では、断面試料の支持台として使用するMoメッシュやAuの保護層に起因するMoとAu、FIB加工に起因するGaなどの特性X線も考慮した。定量計算はいずれも化成処理皮膜に含まれる各元素のK系列の特性X線を用いて行った。なお、補正計算は薄膜近似で行い、補正因子(いわゆる K_{AB} 因子)にはZaluzecのモデルを使用した。

表面処理皮膜の非晶質化合物層および析出化合物のZnとPのモル比は、このようにして求めたZnとPの原子濃度の比として求めることができる。

【0092】

次に、上記表面処理皮膜の上部に第二層皮膜として形成される上層皮膜(有機皮膜)について説明する。

この上層皮膜は、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂(E)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)からなる活性水素含有化合物(F)との反応生成物からなり、皮膜厚が0.5~2.0μmの皮膜である。この上層皮膜もクロムを全く含まない。

【0093】

皮膜形成有機樹脂(E)の種類としては、一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)からなる活性水素含有化合物(F)と反応して、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有化合物(F)が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はない。この皮膜形成有機樹脂(E)としては、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、アクリル系共重合体樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、およびこれらの樹脂の付加物または縮合物などを挙げることができ、これらのうちの1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0094】

10

20

30

40

50

また、皮膜形成有機樹脂（E）としては、反応性、反応の容易さ、防食性などの点から、樹脂中にエポキシ基を含有するエポキシ基含有樹脂（H）が特に好ましい。このエポキシ基含有樹脂（H）としては、一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）と反応して、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有化合物（F）が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はなく、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有モノマーと共に重合したアクリル系共重合体樹脂、エポキシ基を有するポリブタジエン樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂、およびこれらの樹脂の付加物若しくは縮合物などが挙げられ、これらのエポキシ基含有樹脂の1種を単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

10

また、これらのエポキシ基含有樹脂（H）の中でも、めっき表面との密着性、耐食性の点からエポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂が特に好適である。またその中でも、酸素などの腐食因子に対して優れた遮断性を有する熱硬化性のエポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂が最適であり、とりわけ高度な導電性及びスポット溶接性を得るために皮膜の付着量を低レベルにする場合には特に有利である。

【0095】

上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック型フェノールなどのポリフェノール類とエピクロルヒドリンなどのエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル基を導入してなるか、若しくはこのグリシジル基導入反応生成物にさらにポリフェノール類を反応させて分子量を増大させてなる芳香族エポキシ樹脂、さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。これらのエポキシ樹脂は、特に低温での皮膜形成性を必要とする場合には数平均分子量が1500以上であることが好適である。

20

【0096】

上記変性エポキシ樹脂としては、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基または水酸基に各種変性剤を反応させた樹脂を挙げることができ、例えば、乾性油脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂、アクリル酸またはメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分で変性したエポキシアクリレート樹脂、イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂などを例示できる。

30

【0097】

上記エポキシ基含有モノマーと共に重合したアクリル系共重合体樹脂としては、エポキシ基を有する不飽和モノマーとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを必須とする重合性不飽和モノマー成分とを、溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法などによって合成した樹脂を挙げることができる。

40

上記重合性不飽和モノマー成分としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-，i s o -若しくはt e r t -ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のC1～24アルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミドのC1～4アルキルエーテル化物；N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げることができる。

【0098】

また、エポキシ基を有する不飽和モノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなど、エポキシ基と重合性不飽和基を持つものであれば特別な制約はない。

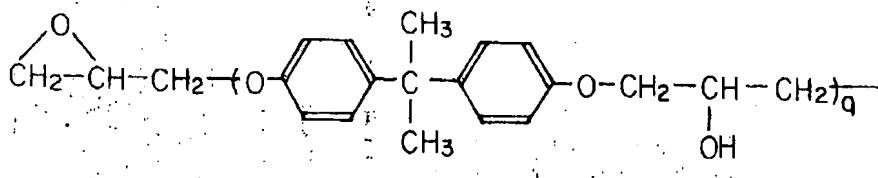
また、このエポキシ基含有モノマーと共に重合したアクリル系共重合体樹脂は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

【0099】

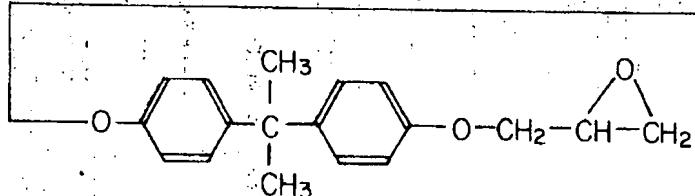
50

前記エポキシ樹脂として特に好ましいのは、ビスフェノールAとエピハロヒドリンとの反応生成物である下式に示される化学構造を有する樹脂であり、このエポキシ樹脂は特に耐食性に優れているため好ましい。

【化2】



10

 $(q : 0 \sim 50)$

20

このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂の製造法は当業界において広く知られている。また、上記化学構造式において、 q は $0 \sim 50$ 、好ましくは $1 \sim 40$ 、特に好ましくは $2 \sim 20$ である。

なお、皮膜形成有機樹脂(E)は、有機溶剤溶解型、有機溶剤分散型、水溶解型、水分散型のいずれであってもよい。

【0100】

本発明では皮膜形成有機樹脂(E)の分子中にヒドラジン誘導体を付与することを狙いとしており、このため活性水素含有化合物(F)の少なくとも一部(好ましくは全部)は、活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)であることが必要である。

皮膜形成有機樹脂(E)がエポキシ基含有樹脂である場合、そのエポキシ基と反応する活性水素含有化合物(F)として例えば以下に示すようなものを例示でき、これらの1種または2種以上を使用できるが、この場合も活性水素含有化合物(F)の少なくとも一部(好ましくは全部)は、活性水素を有するヒドラジン誘導体であることが必要である。

- ・活性水素を有するヒドラジン誘導体
- ・活性水素を有する第1級または第2級のアミン化合物
- ・アンモニア、カルボン酸などの有機酸
- ・塩化水素などのハロゲン化水素
- ・アルコール類、チオール類
- ・活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンと酸との混合物である4級塩化剤

30

【0101】

前記活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

▲1▼ カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド、ドデカン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、チオカルボヒドラジド、4, 4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、アミノポリアクリルアミドなどのヒドラジド化合物；

▲2▼ ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラゾロン、3-アミノ-5-メチルピラゾールなどのピラゾール化合物；

【0102】

40

50

▲ 3 ▼ 1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2, 3-ジヒドロ-3-オキソ-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(1水和物)、6-メチル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、6-フェニル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、5-ヒドロキシ-7-メチル-1, 3, 8-トリアザインドリジンなどのトリアゾール化合物；

【0103】

▲ 4 ▼ 5-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾールなどのテトラゾール化合物；

10

▲ 5 ▼ 5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどのチアジアゾール化合物；

▲ 6 ▼ マレイン酸ヒドラジド、6-メチル-3-ピリダゾン、4, 5-ジクロロ-3-ピリダゾン、4, 5-ジプロモ-3-ピリダゾン、6-メチル-4, 5-ジヒドロ-3-ピリダゾンなどのピリダジン化合物

【0104】

また、これらのなかでも、5員環または6員環の環状構造を有し、環状構造中に窒素原子を有するピラゾール化合物、トリアゾール化合物が特に好適である。これらのヒドラジン誘導体は1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0105】

20

活性水素含有化合物(F)の一部として使用できる上記活性水素を有するアミン化合物の代表例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

▲ 1 ▼ ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒド若しくはカルボン酸と例えれば100～230℃程度の温度で加熱反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリン若しくはイミダゾリンに変性した化合物；

【0106】

▲ 2 ▼ ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-1s0-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；

30

▲ 3 ▼ モノエタノールアミンのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られた第2級アミン含有化合物；

▲ 4 ▼ モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2'(アミノプロポキシ)エチルエーテルなどのアルカノールアミンの1級アミノ基をケチミンに変性した化合物；

【0107】

40

活性水素含有化合物(F)の一部として使用できる上記4級塩化剤は、活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンはそれ自体ではエポキシ基と反応性を有しないので、これらをエポキシ基と反応可能とするために酸との混合物としたものである。4級塩化剤は、必要に応じて水の存在下でエポキシ基と反応し、エポキシ基含有樹脂と4級塩を形成する。

4級塩化剤を得るために使用される酸は、酢酸、乳酸などの有機酸、塩酸などの無機酸のいずれでもよい。また、4級塩化剤を得るために使用される活性水素を有しないヒドラジン誘導体としては、例えば3, 6-ジクロロピリダジンなどを、また、第3級アミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0108】

皮膜形成有機樹脂(E)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(G)からなる活性水素含有化合物(F)との反応生成物は、皮膜形成有機樹脂(E)と

50

活性水素含有化合物（F）とを10～300℃、好ましくは50～150℃で約1～8時間程度反応させて得られる。

この反応は有機溶剤を加えて行ってもよく、使用する有機溶剤の種類は特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；エタノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの水酸基を含有するアルコール類やエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを例示でき、これらの1種又は2種以上を使用することができる。また、これらのなかでエポキシ樹脂との溶解性、塗膜形成性などの面からは、ケトン系またはエーテル系の溶剤が特に好ましい。

10

【0109】

皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との配合比率は、固体分の割合で皮膜形成有機樹脂（E）100質量部に対して、活性水素含有化合物（F）を0.5～20質量部、特に好ましくは1.0～10質量部とするのが望ましい。

20

また、皮膜形成有機樹脂（E）がエポキシ基含有樹脂（H）である場合には、エポキシ基含有樹脂（H）と活性水素含有化合物（F）との配合比率は、活性水素含有化合物（F）の活性水素基の数とエポキシ基含有樹脂（H）のエポキシ基の数との比率〔活性水素基数／エポキシ基数〕が0.01～10、より好ましくは0.1～8、さらに好ましくは0.2～4とすることが耐食性などの点から適当である。

20

【0110】

また、活性水素含有化合物（F）中における活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）の割合は10～100モル%、より好ましくは30～100モル%、さら好ましくは40～100モル%とすることが適当である。活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）の割合が10モル%未満では有機皮膜に十分な防錆機能を付与することができず、得られる防錆効果は皮膜形成有機樹脂とヒドラジン誘導体を単に混合して使用した場合と大差なくなる。

30

【0111】

本発明では緻密なバリヤー皮膜を形成するために、樹脂組成物中に硬化剤を配合し、有機皮膜（上層皮膜）を加熱硬化させることが望ましい。

樹脂組成物皮膜を形成する場合の硬化方法としては、（1）イソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を利用する硬化方法、（2）メラミン、尿素およびベンゾグアナミンの中から選ばれた1種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に炭素数1～5の1価アルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂と基体樹脂中の水酸基との間のエーテル化反応を利用する硬化方法、が適当であるが、このうちイソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を主反応とすることが特に好適である。

40

【0112】

上記（1）の硬化方法で用いるポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族（複素環を含む）または芳香族イソシアネート化合物、若しくはこれらの化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物である。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば以下のものが例示できる。

▲1 ▼m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、o-またはp-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート。

【0113】

50

▲ 2 ▼ 上記▲ 1 ▼の化合物単独またはそれらの混合物と多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール類；グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトールなどの4価アルコール；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなど）との反応生成物であって、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物
これらのポリイソシアネート化合物は、1種を単独で、または2種以上を混合して使用できる。

【0114】

また、ポリイソシアネート化合物の保護剤（ブロック剤）としては、例えば、

▲ 1 ▼ メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクチルアルコールなど
の脂肪族モノアルコール類 10

▲ 2 ▼ エチレングリコールおよび／またはジエチレングリコールのモノエーテル類、例
えば、メチル、エチル、プロピル（n-, iso）、ブチル（n-, iso, sec）な
どのモノエーテル

▲ 3 ▼ フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール

▲ 4 ▼ アセトオキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシム

などが使用でき、これらの1種または2種以上と前記ポリイソシアネート化合物とを反応
させることにより、少なくとも常温下で安定に保護されたポリイソシアネート化合物を得
ることができる。

【0115】

このようなポリイソシアネート化合物（I）は、硬化剤として皮膜形成有機樹脂（E）に
対し、(E)/(I)=9.5/5~5.5/4.5（不揮発分の重量比）、好ましくは(E)
/(I)=9.0/1.0~6.5/3.5の割合で配合するのが適当である。ポリイソシアネー
ト化合物には吸水性があり、これを(E)/(I)=5.5/4.5を超えて配合すると上層
皮膜の密着性を劣化させてしまう。さらに、上層皮膜上に上塗り塗装を行った場合、未反
応のポリイソシアネート化合物が塗膜中に移動し、塗膜の硬化阻害や密着性不良を起こし
てしまう。このような観点から、ポリイソシアネート化合物（I）の配合量は(E)/(I)
=5.5/4.5以下とすることが好ましい。

【0116】

なお、皮膜形成有機樹脂（E）は以上のような架橋剤（硬化剤）の添加により十分に架橋
するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ま
しい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレ
ート、ナフテン酸コバルト、塩化第1スズ、ナフテン酸亜鉛、硝酸ビスマスなどが使用で
きる。

また、例えば皮膜形成有機樹脂（E）にエポキシ基含有樹脂を使用する場合、付着性など
若干の物性向上を狙いとして、エポキシ基含有樹脂とともに公知のアクリル、アルキッド
、ポリエステルなどの樹脂を混合して用いることもできる。

【0117】

上層皮膜には、耐食性向上を目的として、必要に応じて非クロム系防錆添加剤を含有させ
ることができる。上層皮膜中にこのような非クロム系防錆添加剤を含有させることにより
、より優れた防食性能を得ることができる。

この非クロム系防錆添加剤は特に下記（e 1）～（e 5）の中から選ばれる1つ以上を用
いることが好ましい。

(e 1) 酸化ケイ素

(e 2) カルシウム又はカルシウム化合物

(e 3) 難溶性リン酸化合物

(e 4) モリブデン酸化合物

(e 5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の
中から選ばれる1種以上の、S原子を含有する有機化合物

これら（e 1）～（e 5）の非クロム系防錆添加剤の詳細および防食機構は、先に表面処 50

理皮膜に関して述べた通りである。

【0118】

非クロム系防錆添加剤の配合量は、皮膜形成用の樹脂組成物の固形分100質量部に対して、固形分の割合で0.1～5.0質量部、好ましくは0.5～3.0質量部とするのが適当である。この非クロム系防錆添加剤の配合量が0.1質量部未満では、耐アルカリ脱脂後の耐食性向上効果が十分に得られず、一方、5.0質量部を超えると塗装性、加工性および溶接性が低下するだけでなく、耐食性も低下するので好ましくない。

なお、上記(e1)～(e5)の防錆添加剤を2種以上複合添加してもよく、この場合にはそれぞれ固有の防食作用が複合化されるため、より高度の耐食性が得られる。特に、上記(e1)の成分としてカルシウムイオン交換シリカを用い、且つこれに(e3)、(e4)、(e5)の成分の1種以上、特に好ましくは(e3)～(e5)の成分の全部を複合添加した場合に特に優れた耐食性が得られる。

10

【0119】

また、上層皮膜中には上記の防錆添加成分に加えて、腐食抑制剤として、他の酸化物微粒子（例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなど）、リンモリブデン酸塩（例えば、リンモリブデン酸アルミニウムなど）、有機リン酸及びその塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩、及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など）、有機インヒビター（例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩など）などの1種又は2種以上を添加できる。

20

【0120】

上層皮膜中には、さらに必要に応じて、皮膜の加工性を向上させる目的で固形潤滑剤を配合することができる。

本発明に適用できる固形潤滑剤としては、例えば、以下のようなものが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

(1) ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス：例えば、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素など

(2) フッ素樹脂微粒子：例えば、ポリフルオロエチレン樹脂（ポリ4フッ化エチレン樹脂など）、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂など

30

【0121】

また、この他にも、脂肪酸アミド系化合物（例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドなど）、金属石けん類（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムなど）、金属硫化物（例えば、二硫化モリブデン、二硫化タンクスチタンなど）、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩などの1種または2種以上を用いてよい。

【0122】

以上の固形潤滑剤の中でも、特に、ポリエチレンワックス、フッ素樹脂微粒子（なかでも、ポリ4フッ化エチレン樹脂微粒子）が好適である。

40

ポリエチレンワックスとしては、例えば、ヘキスト社製のセリダスト^{9615A}、セリダスト³⁷¹⁵、セリダスト³⁶²⁰、セリダスト³⁹¹⁰（いずれも商品名）、三洋化成（株）製のサンワックス^{131-P}、サンワックス^{161-P}（いずれも商品名）、三井石油化学（株）製のケミパール^{W-100}、ケミパール^{W-200}、ケミパール^{W-500}、ケミパール^{W-800}、ケミパール^{W-950}（いずれも商品名）などを用いることができる。

【0123】

また、フッ素樹脂微粒子としては、テトラフルオロエチレン微粒子が最も好ましく、例えば、ダイキン工業（株）製のルブロン^{L-2}、ルブロン^{L-5}（いずれも商品名）、三井・テュボン（株）製のMP¹¹⁰⁰、MP¹²⁰⁰（いずれも商品名）、旭アイシー

50

アイフロロポリマーズ（株）製のフルオンディスパージョン A D 1、フルオンディスパージョン A D 2、フルオン L 1 4 1 J、フルオン L 1 5 0 J、フルオン L 1 5 5 J（いずれも商品名）などが好適である。

また、これらのなかで、ポリオレフィンワックスとテトラフルオロエチレン微粒子の併用により特に優れた潤滑効果が期待できる。

【0124】

上層皮膜中での固体潤滑剤の配合量は、皮膜形成用の樹脂組成物 100 質量部（固体分）に対して、1～30 質量部（固体分）、好ましくは 1～10 質量部（固体分）とする。固体潤滑剤の配合量が 1 質量部未満では潤滑効果が乏しく、一方、配合量が 30 質量部を超えると塗装性が低下するので好ましくない。

10

【0125】

本発明の表面処理鋼板が有する上層皮膜は、皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物（樹脂組成物）を主成分とし、これに必要に応じて硬化剤、非クロム系防錆添加剤、固体潤滑剤などが添加されるが、さらに必要に応じて、添加剤として、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など）、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など）、無機顔料（例えば、酸化チタンなど）、キレート剤（例えば、チオールなど）、導電性顔料（例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、メラミン・シアヌル酸付加物などの 1 種又は 2 種以上を添加することができる。

20

【0126】

また、上記主成分および添加成分を含む皮膜形成用の塗料組成物は、通常、溶媒（有機溶剤および／または水）を含有し、さらに必要に応じて中和剤などが添加される。

上記有機溶剤としては、上記皮膜形成有機樹脂（E）と活性水素含有化合物（F）との反応生成物を溶解または分散でき、塗料組成物として調整できるものであれば特別な制約なく、例えば、先に例示した種々の有機溶剤を使用することができる。

上記中和剤は、皮膜形成有機樹脂（E）を中和して水性化するために必要に応じて配合されるものであり、皮膜形成有機樹脂（E）がカチオン性樹脂である場合には酢酸、乳酸、蟻酸などの酸を中和剤として使用することができる。

30

上層皮膜の乾燥膜厚は 0.5～2.0 μm、好ましくは 0.5～1.5 μm とする。上層皮膜の膜圧が 0.5 μm 未満では耐食性が不十分であり、一方、膜厚が 2.0 μm を超えると溶接性や電着塗装性が低下する。

また、溶接性や電着塗装性の観点からは、第一層の表面処理皮膜と第二層の上層皮膜の合計膜厚は 2.0 μm 以下であることが好ましい。

【0127】

次に、本発明の表面処理鋼板の製造方法について説明する。

亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に上記表面処理皮膜を形成するには、上述した組成を有する表面処理組成物（処理液）を乾燥皮膜厚が上記範囲となるようめっき鋼板面に塗布し、水洗することなく加熱乾燥させる。

40

【0128】

表面処理組成物をめっき鋼板面に形成する方法としては、塗布法、浸漬法、スプレー法のいずれでもよい。塗布処理方法としては、ロールコーティング（3 ロール方式、2 ロール方式など）、スクイズコーティング、ダイコーティングなどいずれの方法でもよい。また、スクイズコーティングなどによる塗布処理または浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

【0129】

表面処理組成物をコーティングした後は、水洗することなく加熱乾燥を行う。加熱乾燥手段としては、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができる。加熱乾燥は到達板温で 30～150 °C、好ましくは 40 °C～140 °C の範囲で行うこ

50

とが望ましい。この加熱乾燥温度が30℃未満では皮膜中に水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。また、加熱乾燥温度が150℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じ耐食性が低下する。また、加熱乾燥温度が150℃を超えるとB H鋼板に適用できなくなるため好ましくない。

上記のようにして形成された表面処理皮膜の上層には、第二層皮膜として上層皮膜（有機樹脂皮膜）を形成する。第二層皮膜用の塗料組成物を上述した膜厚となるよう上記表面処理皮膜面に塗布し、加熱乾燥させる。塗料組成物の塗布は、上述した表面処理皮膜の形成に用いた方法に準じて行えばよい。

【0130】

塗料組成物の塗布後、通常は水洗することなく、加熱乾燥を行うが、塗料組成物の塗布後に水洗工程を実施しても構わない。加熱乾燥処理には、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができる。加熱乾燥は到達板温で30～150℃、好ましくは40℃～140℃の範囲で行うことが望ましい。この加熱乾燥温度が30℃未満では皮膜中に水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。また、加熱乾燥温度が150℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じ耐食性が低下する。また、加熱乾燥温度が150℃を超えるとB H鋼板に適用できなくなるため好ましくない。

10

【0131】

したがって、本発明の表面処理鋼板の製造方法およびその好ましい実施形態は以下のとおりである。

[1] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分（a）～（c）を含有する表面処理組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、
20

(a) 数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）以外のエポキシ基含有樹脂（B）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液
(b) シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部
30

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物からなる塗料組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を形成することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

【0132】

[2] 亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に、下記成分（a）～（c）を含有する表面処理組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.01～1.0μmの表面処理皮膜を形成し、
40

(a) 数平均分子量400～20000のポリアルキレングリコール、ビスフェノール型エポキシ樹脂、活性水素含有化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させて得られたポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）と、該ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂（A）以外のエポキシ基含有樹脂（B）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）と、該ヒドラジン誘導体（C）以外の活性水素含有化合物（D）とを反応させて得られた樹脂を水に分散させてなる水性エポキシ樹脂分散液

(b) シランカップリング剤：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して1～300質量部

(c) リン酸および／またはヘキサフルオロ金属酸：前記水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して0.1～80質量部

50

その上層に、樹脂組成物の主成分が、皮膜形成有機樹脂（E）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）からなる活性水素含有化合物（F）との反応生成物からなる塗料組成物を塗布し、到達板温が30～150℃の温度で乾燥することにより皮膜厚が0.5～2.0μmの上層皮膜を形成することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

【013'3】

[3] 上記〔1〕または〔2〕の製造方法において、成分（a）の水性エポキシ樹脂分散液を得るためのエポキシ基含有樹脂（B）が、エポキシ当量150～5000のビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、その数平均分子量が1500～10000であることを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。
10

[4] 上記〔1〕～〔3〕のいずれかの製造方法において、成分（a）の水性エポキシ樹脂分散液がさらに、水酸基と架橋する基を有する硬化剤を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

[5] 上記〔1〕～〔4〕のいずれかの製造方法において、表面処理皮膜形成用の表面処理組成物がさらに、水溶性リン酸塩を、成分（a）の水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～6.0質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。
20

【013'4】

[6] 上記〔5〕の製造方法において、表面処理皮膜形成用の表面処理組成物が水溶性リン酸塩として、カチオン成分とP₂O₅成分のモル比[カチオン]/[P₂O₅]が0.4～1.0であって、且つカチオン種がMn、Mg、Al、Niの中から選ばれる1種以上である水溶性リン酸塩を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。
。

[7] 上記〔1〕～〔6〕のいずれかの製造方法において、表面処理皮膜形成用の表面処理組成物がさらに、非クロム系防錆添加剤を、成分（a）の水性エポキシ樹脂分散液の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～5.0質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

[8] 上記〔1〕～〔7〕のいずれかの製造方法において、上層皮膜形成用の塗料組成物がさらに、非クロム系防錆添加剤を、樹脂組成物の固形分100質量部に対して固形分の割合で0.1～5.0質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。
30

【013'5】

[9] 上記〔7〕または〔8〕の製造方法において、表面処理皮膜形成用の表面処理組成物および／または上層皮膜形成用の塗料組成物が、非クロム系防錆添加剤として、下記（e1）～（e5）の中から選ばれる1つ以上の防錆添加剤を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

(e1) 酸化ケイ素

(e2) カルシウムおよび／またはカルシウム化合物

(e3) 難溶性リン酸化合物

(e4) モリブデン酸化合物

(e5) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の、S原子を含有する有機化合物
40

[10] 上記〔1〕～〔9〕のいずれかの製造方法において、成分（b）のシランカップリング剤として、反応性官能基としてアミノ基を有するシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

[11] 上記〔1〕～〔10〕のいずれかの製造方法において、上層皮膜形成用の塗料組成物がさらに、固体潤滑剤を、樹脂組成物の固形分100質量部に対して固形分の割合で1～3.0質量部含有することを特徴とする高耐食性表面処理鋼板の製造方法。

【013'6】

なお、上述した表面処理皮膜及び上層皮膜はめっき鋼板の片面、両面のいずれに形成して
50

もよく、めっき鋼板表裏面の皮膜形態の組み合わせとしては、例えば、表面処理皮膜+上層皮膜/無処理、表面処理皮膜+上層皮膜/表面処理皮膜、表面処理皮膜+上層皮膜/表面処理皮膜+上層皮膜など、任意の形態とすることができます。

【0137】

【実施例】

【実施例1】

第一層形成用の表面処理組成物は、樹脂組成物として表2に示す水溶性または水分散性エポキシ樹脂を用い、これにシランカップリング剤（表3）、リン酸又はヘキサフルオロ金属酸（表4）、水溶性リン酸塩（表5）、非クロム系防錆添加剤（表6）を適宜配合し、塗料用分散機（サンドグラインダー）を用いて所定時間攪拌し、表面処理組成物を調製した。
10

表2に示す水溶性または水分散性エポキシ樹脂は以下のようにして製造した。

- ・ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂の製造

＜製造例1＞

温度計、攪拌機、冷却管を備えたガラス製四つ口フラスコに、数平均分子量4000のポリエチレングリコール1688gとメチルエチルケトン539g加え、60℃で攪拌混合し均一透明になった後、トリレシジイソシアネート171gを加え、2時間反応させた後、エピコード834X90（エポキシ樹脂、シェルジャパン社製、エポキシ当量250）、1121g、ジエチレングリコリエチルエーテル66gおよび1%ジブチルチングラウレート溶液1.1gを添加し、さらに2時間反応させた。その後80℃まで昇温し、3時間反応させてイソシアネート価が0.6以下になったことを確認した。その後90℃まで昇温し、減圧蒸留により固形分濃度が81.7%になるまでメチルエチルケトンを除去した。除去後、プロピレングリコールモノメチルエーテル659g、脱イオン水270gを加えて希釈し、固形分濃度7.6%のポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1を得た。
20

【0138】

- ・水性エポキシ樹脂分散液の製造

＜製造例2＞

E P 1 0 0 4（エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1000）2029gとプロピレングリコールモノブチルエーテル697gを四つ口フラスコに仕込み、110℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものに、製造例1で得たポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1を1180gおよび3-アミノ-1,1'-4-トリアゾール（分子量84）311.7g加えて100℃で5時間反応させた後、プロピレングリコールモノブチルエーテル719.6gを加えて樹脂溶液D1を得た。
30

上記樹脂溶液D1を257.6gにMF-K60X（イソシアネート硬化剤、旭化成工業社製）50gおよびScat24（硬化触媒）0.3gを混合し、よく攪拌した後、水692.1gを少しづつ滴下・混合攪拌し、水性エポキシ樹脂分散液E1を得た。

【0139】

- ・ヒドラジン誘導体を含有しない水性エポキシ樹脂分散液

E P 1 0 0 4（エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1000）2029gとプロピレングリコールモノブチルエーテル697gを四つ口フラスコに仕込み、110℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものに、製造例1で得たポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1を1180gおよびプロピレングリコールモノブチルエーテル527.0gを加えて樹脂溶液D2を得た。
40

上記樹脂溶液D2を257.6gにMF-K60X（イソシアネート硬化剤、旭化成工業社製）50gおよびScat24（硬化触媒）0.3gを混合しよく攪拌した後、水692.1gを少しづつ滴下・混合攪拌し、水性エポキシ樹脂分散液E2を得た。

【0140】

第二層形成用の塗料組成物は、樹脂組成物として表7に示すものを用い、これに非クロム
50

系防錆添加剤（表6）、固体潤滑剤（表8）を適宜配合し、塗料用分散機（サンドグライダー）を用いて所定時間攪拌し、塗料組成物を調製した。表7に示す樹脂組成物の基体樹脂（反応生成物）は以下のようにして合成した。

<合成例1>

E P 8 2 8（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187）1870部とビスフェノールA 912部、テトラエチルアンモニウムプロマイド2部、メチルイソブチルケトン300部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1391、固体分9.0%のエポキシ樹脂を得た。このものに、エチレングリコールモノブチルエーテル1500部を加えてから100℃に冷却し、3,5-ジメチルピラゾール（分子量96）を96部とジブチルアミン（分子量129）を129部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン205部を加えて、固体分6.0%のピラゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物（1）とする。この樹脂組成物（1）は、皮膜形成有機樹脂（E）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）を50mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

10

【0141】

<合成例2>

E P 1 0 0 7（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量2000）4000部とエチレングリコールモノブチルエーテル2239部を四つ口フラスコに仕込み、120℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものを100℃に冷却し、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール（分子量84）を168部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン540部を加えて、固体分6.0%のトリアゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物（2）とする。この樹脂組成物（2）は、皮膜形成有機樹脂（E）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）を100mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

20

【0142】

<合成例3>

イソホロンジイソシアネート（イソシアネート当量111）222部とメチルイソブチルケトン34部を四つ口フラスコに仕込み、30~40℃に保ってメチルエチルケトキシム（分子量87）87部を3時間かけて滴下後、40℃に2時間保ち、イソシアネート当量309、固体分9.0%の部分ブロックイソシアネートを得た。

30

次いで、E P 8 2 8（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187）1496部とビスフェノールA 684部、テトラエチルアンモニウムプロマイド1部、メチルイソブチルケトン241部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1090、固体分9.0%のエポキシ樹脂を得た。このものに、メチルイソブチルケトン1000部を加えてから100℃に冷却し、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール（分子量101）を202部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、上記固体分9.0%の部分ブロックイソシアネートを230部加え100℃で3時間反応させ、イソシアネート基が消失したことを確認した。さらに、エチレングリコールモノブチルエーテル461部を加えて、固体分6.0%のトリアゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物（3）とする。この樹脂組成物（3）は、皮膜形成有機樹脂（E）と、活性水素を有するヒドラジン誘導体（G）を100mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

40

【0143】

<合成例4>

E P 8 2 8（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187）1870部とビスフェノールA 912部、テトラエチルアンモニウムプロマイド2部、メチルイソブチルケトン300部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1391、固体分9.0%のエポキシ樹脂を得た。このものに、エチレングリコールモノブチルエーテル1500部を加えてから100℃に冷却し、ジブチルアミン（分子量129）を258部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチル

50

イソブチルケトン 225 部を加えて、固形分 60% のエポキシアミン付加物を得た。これを樹脂組成物 (4) とする。この樹脂組成物 (4) は、皮膜形成有機樹脂 (E) と、活性水素を有するヒドラジン誘導体 (G) を含まない活性水素含有化合物との反応生成物である。

【0144】

冷延鋼板をベースとした家電、建材、自動車部品用のめっき鋼板である、表 1 に示すめっき鋼板を処理原板として用いた。なお、鋼板の板厚は評価の目的に応じて所定の板厚のものを採用した。このめっき鋼板の表面をアルカリ脱脂処理、水洗乾燥した後、上記第一層形成用の表面処理組成物をロールコーティングにより塗布し、各種温度で加熱乾燥した。皮膜の膜厚は、表面処理組成物の固形分（加熱残分）または塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。
10

次いで、上記第二層形成用の塗料組成物をロールコーティングにより塗布し、各種温度で加熱乾燥した。皮膜の膜厚は、塗料組成物の固形分（加熱残分）または塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。

【0145】

得られた表面処理鋼板の皮膜組成と品質性能（耐食性、加工後耐食性、溶接性、電着塗装性）を評価した結果を表 9～表 22 に示す。なお、品質性能の評価は以下のようにして行った。

(1) 耐食性

各サンプルについて、下記の複合サイクル試験 (CCT) を施し、30 サイクル経過後の白錆発生面積率および赤錆発生面積率で評価した。
20

塩水噴霧 (J.I.S. Z 2371 に基づく) : 4 時間
↓

乾燥 (60°C) : 2 時間
↓

湿潤 (50°C, 95% RH) : 2 時間

その評価基準は以下の通りである。

- ◎ : 白錆発生面積率 10% 未満
- : 白錆発生面積率 10% 以上、30% 未満
- : 白錆発生面積率 30% 以上で赤錆発生なし
- △ : 赤錆発生ありで、赤錆発生面積率 10% 未満
- × : 赤錆発生面積率 10% 以上

30

【0146】

(2) 加工後耐食性

各サンプルに対して、下記の条件によるドロービードで変形と摺動を付加し、このサンプルを日本パーカライジング(株)製「FC-4460」を用いて、45°C、2 分間の条件で脱脂した後、前記「(1) 耐食性」で行った CCT を施し、18 サイクル経過後の白錆発生面積率および赤錆発生面積率で評価した。

押付荷重: 8.00 kgf

引抜速度: 1000 mm/min

40

ビード肩 R : オス側 5 mm R, メス側 5 mm R

押し込み深さ: 7 mm

使用油: プレトン R-352 L

その評価基準は以下の通りである。

- ◎ : 白錆発生面積率 10% 未満
- : 白錆発生面積率 10% 以上、30% 未満
- : 白錆発生面積率 30% 以上で、赤錆発生なし
- △ : 赤錆発生ありで、赤錆発生面積率 10% 未満
- × : 赤錆発生面積率 10% 以上

【0147】

50

(3) 溶接性

各サンプルについて、使用電極：C F型 Cr-C u電極、加圧力：200 kgf、通電時間：10サイクル／50Hz、溶接電流：10kAの条件で連続打点性の溶接試験を行い、連続打点数で評価した。その評価基準は以下の通りである。

- ◎：2000点以上
- ：1000点以上、2000点未満
- △：500点以上、1000点未満
- ×：500点未満

(4) 電着塗装性

各サンプルにカチオン系電着塗料（関西ペイント（株）製「G T-10」）を膜厚30 μ mとなるように塗装した後、130°C×30分の焼付を行った。塗装したサンプルを沸水中に2時間浸漬し、直ちに基盤目（10×10個、1mm間隔）のカットを入れて接着テープによる貼着・剥離を行い、塗膜の剥離面積率を測定した。その評価基準は以下の通りである。

- ◎：剥離なし
- ：剥離面積率5%未満
- △：剥離面積率5%以上、20%未満
- ×：剥離面積率20%以上

【0148】

【表1】

10

20

表1

No.	めっき鋼板	めっき付着量(g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	50
2	溶融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Fe:10mass%)	45
4	Zn-Ni合金めっき鋼板(Ni:12mass%)	20
5	溶融Zn-Al合金めっき鋼板(Al:55mass%)	90
6	溶融Zn-5mass%Al-0.5mass%Mg合金めっき鋼板	90
7	溶融アルミニウムめっき鋼板(Al-Si合金, Si:6mass%)	60
8	Zn-Al-Mg合金めっき鋼板(Al:6mass%, Mg:3mass%)	120
9	溶融Zn-Mg合金めっき鋼板(Mg:0.5mass%)	150

30

【0149】

【表2】

表2

No.	水溶性又は水分散性エポキシ樹脂
1	明細書本文記載(製造例2)のE1
2	明細書本文記載(製造例2)のD1
3	明細書本文記載(製造例1)のA1
4	明細書本文記載(製造例3)のD2
5	明細書本文記載(製造例3)のE2

40

【0150】

50

【表3】

No.	シランカップリング剤	製品名
1	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBE-903
2	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	信越化学(株)製KBM-903
3	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン	信越化学(株)製KBM-602
4	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	信越化学(株)製KBM-603
5	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBE-603
6	γ-グリジドキシプロピルトリメトキシシラン	信越化学(株)製KBM-403
7	γ-グリジドキシプロピルメチルジエトキシシラン	信越化学(株)製KBE-402
8	γ-グリジドキシプロピルトリエトキシシラン	信越化学(株)製KBE-403

表3

【0151】

【表4】

表4

No.	種類
1	リン酸
2	ヘキサフルオロケイ酸(ケイフッ酸): H_2SiF_6
3	ヘキサフルオロチタン酸: H_2TiF_6
4	ヘキサフルオロジルコン酸: H_2ZrF_6

40

【0152】

【表5】

10

20

30

表5

No.	水溶性リン酸塩
1	リン酸Al ($[カチオン]/[P_2O_5] = 0.90$)
2	リン酸Mn ($[カチオン]/[P_2O_5] = 0.77$)
3	リン酸Mg ($[カチオン]/[P_2O_5] = 0.97$)
4	リン酸Ni ($[カチオン]/[P_2O_5] = 0.82$)

【0153】

10

【表6】

表6

No.	防錆添加剤
1	カルシウムイオン交換シリカ
2	コロイダルシリカ
3	ヒュームドシリカ
4	トリポリリン酸二水素アルミニウム
5	リンモリブデン酸アルミニウム
6	テトラエチルチウラムジスルファイド

20

【0154】

【表7】

- * 2 : 表 2 に記載の N o. (水溶性または水分散性エポキシ樹脂)
- * 3 : 表 3 に記載の N o. (シランカップリング剤)
- * 4 : 表 4 に記載の N o. (リジ酸またはヘキサフルオロ金属酸)
- * 5 : 表 5 に記載の N o. (水溶性リン酸塩)
- * 6 : 表 6 に記載の N o. (防錆添加剤)
- * 7 : 質量部 (水溶性または水分散性エポキシ樹脂以外の成分については、水溶性または水分散性エポキシ樹脂の固形分 100 質量部に対する質量部)
- * 8 : 表 7 に記載の N o. (樹脂組成物)
- * 9 : 表 8 に記載の N o. (固形潤滑剤)

* 10 : 質量部 (有機樹脂以外の成分については、有機樹脂の固形分 100 質量部に対する質量部) 10

【0157】

【表 9】

【0158】
【表10】

表9 第一層

区分	No.	水溶性樹脂 or 水分散性樹脂		シランカップリング剤		リソ酸orヘキサフルオロ 金属酸		水溶性リソ酸塩		防錆添加剤		皮膜厚 (μm)	焼付温度 (°C)
		*1	*2	*3	*7	*4	*7	*5	*7	*6	*7		
比較例	1	1	—	1	25	1	40	—	—	—	—	0.3	140
比較例	2	1	1	100	—	—	1	40	—	—	—	0.3	140
発明例	3	1	1	100	1	5	1	40	—	—	—	0.3	140
発明例	4	1	1	100	1	15	1	40	—	—	—	0.3	140
発明例	5	1	1	100	1	50	1	40	—	—	—	0.3	140
発明例	6	1	1	100	1	100	1	40	—	—	—	0.3	140
発明例	7	1	1	100	1	500	1	40	—	—	—	0.3	140
比較例	8	1	1	100	1	25	—	—	—	—	—	0.3	140
発明例	9	1	1	100	1	25	1	1	—	—	—	0.3	140
発明例	10	1	1	100	1	25	1	5	—	—	—	0.3	140
発明例	11	1	1	100	1	25	1	20	—	—	—	0.3	140
発明例	12	1	1	100	1	25	1	40	—	—	—	0.3	140
比較例	13	1	1	100	1	25	1	100	—	—	—	0.3	140
発明例	14	1	1	100	1	25	1	40	1	0.5	—	0.3	140
発明例	15	1	1	100	1	25	1	40	1	5	—	0.3	140
発明例	16	1	1	100	1	25	1	40	1	10	—	0.3	140

表7

No.	基体樹脂 種類 *1	配合量 100部	硬化剤 種類 *2	配合量 5部	触媒 ジブチル錫ジラウレート(0.2部)	本発明条件 の適否 満足する
1	(1) 100部	A	ジブチル錫ジラウレート(0.2部)	満足する		
2	(1) 100部	B	ジブチル錫ジラウレート(1.0部)	満足する		
3	(1) 100部	C	ジブチル錫ジラウレート(2.0部)	満足する		
4	(2) 100部	A	ジブチル錫ジラウレート(2.0部)	満足する		
5	(2) 100部	B	ジブチル錫ジラウレート(3.0部)	満足する		
6	(2) 100部	C	ジブチル錫ジラウレート(4.0部)	満足する		
7	(3) 100部	A	ナフテン酸コバルト(1.0部)	満足する		
8	(3) 100部	B	塩化第一錫(1.0部)	満足する		
9	(3) 100部	C	N-エチルモノルホリン(1.0部)	満足する		
10	(1) 100部	D	ジブチル錫ジラウレート(1.0部)	満足する		
11	(3) 100部	D	—	満足する		
12	(4) 100部	B	ジブチル錫ジラウレート(1.0部)	満足しない		
13	ヒドログリシン誘導体水溶液 (3, 5-ジメチルピラゾールの5mass%水溶液)			満足しない		
14	エポキシアミン付加物とヒドログリシン誘導体の混合物 (樹脂組成物No.12に3, 5-ジメチルピラゾールを基体樹脂100質量部に対して3質量部添加し、攪拌したもの)			満足しない		

*1 明細書本文に記載の合成例 1～4 で合成された樹脂組成物 (1)～(4)

*2 A : IPDI の MEK オキシムプロック体：武田薬品工業㈱製 “タケネート B-870N”

B : イソシアレートタイプ : Bayer 社製 “DESMODUR BL-3175”

C : HMDI の MEK オキシムプロック体：旭化成工業㈱製 “デュラネート MF-B80M”

D : イミノ基型メラミン樹脂：三井サイテック㈱製 “サイメル 325”

【0155】
【表8】

表8

No.	固体潤滑剤	製品名
1	ポリエチレンワックス	日本精蠟(株)製 LUVAX1151
2	ポリエチレンワックス	セリダスト製 3620
3	テトラフルオロエチレン微粒子	三井・デュポン社製 MP1100

【0156】

なお、表 9～表 22 中に記載の *1～*10 は以下の内容を指す。

*1 : 表 1 に記載の No. (めっき鋼板)

【0159】
【表11】

表10 第二層

区分 No.	有機樹脂			防鏽添加劑			固形潤滑劑			皮膜厚 (μ m) *9	燒付 溫度 ($^{\circ}$ C) *10	性能		
	種類 *8	配合量 *10	種類 *6	配合量 *10	種類 *9	配合量 *10	耐食性	加工後 耐食性	溶接性			電着 塗接性		
比較例	1	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	×	◎		
比較例	2	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	×	◎		
発明例	3	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	4	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	5	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	6	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	7	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
比較例	8	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	9	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	10	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	11	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	12	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
比較例	13	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	×	◎		
発明例	14	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	15	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		
発明例	16	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	◎		

表11

区分	No.	第一層									
		水溶性樹脂 or 分散性樹脂	配合量 種類 *1	シランカッティング剤	リソ酸orヘキサフルオロ 金属酸	配合量 種類 *2	水溶性リソ酸塩	配合量 種類 *3	防錆添加剤	皮膜厚 配合量 *6	焼付温度 (°C)
発明例	17	1	100	1	25	1	40	1	30	-	0.3 140
比較例	18	1	100	1	25	1	40	1	80	-	0.3 140
発明例	19	1	100	1	25	1	40	-	-	1 0.5	0.3 140
発明例	20	1	100	1	25	1	40	-	-	1 10	0.3 140
発明例	21	1	100	1	25	1	40	-	-	1 30	0.3 140
発明例	22	1	100	1	25	1	40	-	-	1 70	0.3 140
発明例	23	1	100	1	25	1	40	1	5	1 0.5	0.3 140
発明例	24	1	100	1	25	1	40	1	5	1 10	0.3 140
発明例	25	1	100	1	25	1	40	1	10	1 10	0.3 140
発明例	26	1	100	1	25	1	40	1	10	1 30	0.3 140
比較例	27	1	100	1	25	1	40	1	5	1 10	0.005 140
発明例	28	1	100	1	25	1	40	1	5	1 10	0.01 140
発明例	29	1	100	1	25	1	40	1	5	1 10	0.1 140
発明例	30	1	100	1	25	1	40	1	5	1 10	0.6 140
発明例	31	1	100	1	25	1	40	1	5	1 10	1.0 140

表12

区分 No.	第二層						性能					
	有機樹脂 種類 *8	配合量 *10	防鏽添加劑 種類 *6	配合量 *10	固形潤滑剤 種類 *9	配合量 *10	皮膜厚 (μm)	焼付 温度 (°C)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
発明例 17	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
比較例 18	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	△	○	○
発明例 19	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 20	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 21	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 22	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 23	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 24	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 25	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 26	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
比較例 27	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 28	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 29	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 30	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 31	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○

【0 1 6 1】
【表 13】

【0162】
【淡14】

表13 第一層

区分	No.	めつき 鋼 板 種類 *1	水溶性樹脂 or 分散性樹脂		シランカッティング 剤		リソ酸orヘキサフルオ ロ金属酸		水溶性リソ酸塩		防錆添加剤		種類 配合量 *7		配合量 *5 *7		皮膜厚 (μm) *7		焼付温度 (°C)	
			種類 *2	配合量 *7	種類 *3	配合量 *7	種類 *4	配合量 *7	種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7	種類 *7	配合量 *7	種類 *7	配合量 *7	皮膜厚 (μm)	焼付温度 (°C)		
比較例	32	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	1.5	140		
比較例	33	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	25		
発明例	34	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	50		
発明例	35	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	100		
発明例	36	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	200		
発明例	37	2	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	140		
発明例	38	3	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	140		
発明例	39	4	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	140		
発明例	40	5	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	140		
発明例	41	6	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	140		
発明例	42	7	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	140		
発明例	43	8	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	140		
発明例	44	9	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10	1	10	0.3	140		
比較例	45	1	2	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140						
比較例	46	1	3	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140						

表14

区分 No.	第二層								性能			
	有機樹脂 種類 *8	配合量 *10	防鏽添加劑 種類 *6	配合量 *10	固形潤滑劑 種類 *9	配合量 *10	皮膜厚 (μm)	焼付 温度 (°C)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
比較例 32	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	◎	×	×
比較例 33	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○—	○—	○	○
発明例 34	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 35	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 36	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○—	○—	○	○
発明例 37	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 38	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 39	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 40	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 41	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 42	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 43	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
発明例 44	1	100	1	30	—	—	1.5	140	○	○	○	○
比較例 45	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	△	○	○
比較例 46	1	100	1	30	—	—	1.5	140	△	△	○	○

【0'1'6'3'】
【表15】

【0164】
【焼】

表15

区分	No.	第一層												
		水溶性樹脂or 水分散性樹脂 種類	配合量 *2	シランカッティング剤 種類	配合量 *3	リソ酸のハキサフルオロ 金属酸 種類	配合量 *4	水溶性リソ酸塩 種類	配合量 *5	防錆添加剤 種類	配合量 *6			
比較例	47	1	4	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例	48	1	5	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	49	1	1	100	2	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	50	1	1	100	3	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	51	1	1	100	4	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	52	1	1	100	5	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	53	1	1	100	6	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	54	1	1	100	7	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	55	1	1	100	8	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	56	1	1	100	1	25	2	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	57	1	1	100	1	25	3	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	58	1	1	100	1	25	4	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	59	1	1	100	1	25	1	40	2	5	1	10	0.3	140
発明例	60	1	1	100	1	25	1	40	3	5	1	10	0.3	140
発明例	61	1	1	100	1	25	1	40	4	5	1	10	0.3	140
発明例	62	1	1	100	1	25	1	40	1	5	2	10	0.3	140

【0165】
【焼】
【7】

表16

区分 No.	第二層										性能				
	有機樹脂			防錆添加剤			固形潤滑剤			皮膜厚 (μm)	耐付 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
	種類 *8	配合量 *10	種類 *6	配合量 *10	種類 *6	配合量 *10	種類 *9	配合量 *10							
比較例 47	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	△	△	○	○	○
比較例 48	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	X	X	○	○	○
発明例 49	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 50	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 51	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 52	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 53	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 54	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 55	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 56	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 57	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 58	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 59	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 60	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 61	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 62	1	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○

【表16】

表17

区分 No.	めつき 鋼 No.	第一層											
		水溶性樹脂 水分散性樹脂 種類	配合量 *2	シリカアクリル 樹脂 種類	配合量 *3	リソ酸のベキサフルオロ 金属酸 種類	配合量 *4	水溶性リソ酸塩 種類	配合量 *5	防錆添加剤 種類	配合量 *6	皮膜厚 (*μm)	焼付溫度 (°C)
発明例 63	1	1	100	1	25	1	40	1	5	3	10	0.3	140
発明例 64	1	1	100	1	25	1	40	1	5	4	10	0.3	140
発明例 65	1	1	100	1	25	1	40	1	5	5	10	0.3	140
発明例 66	1	1	100	1	25	1	40	1	5	6	10	0.3	140
発明例 67	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 68	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 69	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 70	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 71	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 72	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 73	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 74	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 75	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 76	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 77	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例 78	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140

(52)

JP 2004-162097 A 2004.6.10

表18

区分 No.	第二層						性能					
	有機樹脂 種類 *8	配合量 *10	防錆添加剤 種類 *6	配合量 *10	固形潤滑剤 種類 *9	配合量 *10	皮膜厚 (μm)	焼付 温度 (°C)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
発明例 63	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 64	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 65	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 66	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 67	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 68	1	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 69	2	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 70	3	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 71	4	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 72	5	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 73	6	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 74	7	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 75	8	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 76	9	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 77	10	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 78	11	100	1	30	—	—	1.5	140	◎	○	○	○

【0167】
【表19】

【0168】
【表20】

表19

区分	No.	第一層												
		めつき板 鋼	*1	水溶性樹脂 or 分散性樹脂	シリカプリング剤 リン酸のハキサフルオロ 金属酸	配合量 *7	種類 *3	シリカ リン酸のハキサフルオロ 金属酸	配合量 *7	種類 *4	水溶性リン酸塩	防錆添加剤 配合量 *5	種類 *6	皮膜厚 (μm) *7
比較例	79	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例	80	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
比較例	81	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	82	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	83	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	84	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	85	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	86	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	87	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	88	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	89	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	90	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	91	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	92	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	93	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140
発明例	94	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	0.3	140

10

20

30

40

表20

区分 No.	第二層										性能				
	有機樹脂 種類 *8		防鏽添加剤 配合量 *10		固形潤滑剤 種類 *6		配合量 *10		皮膜厚 (μm) *10		燒付 溫度 (°C)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
比較例 79	12	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	△	△	◎	◎	◎
比較例 80	13	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	△	△	◎	◎	◎
比較例 81	14	100	1	30	—	—	—	—	1.5	140	△	△	◎	◎	◎
発明例 82	1	100	2	30	—	—	—	—	1.5	140	◎	○	○	○	○
発明例 83	1	100	3	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 84	1	100	4	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 85	1	100	5	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 86	1	100	6	30	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 87	1	100	1+4	20+10	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 88	1	100	1+5	20+10	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 89	1	100	1+6	20+10	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 90	1	100	1+4+6	20+7+3	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 91	1	100	1+5+6	20+7+3	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 92	1	100	4+5+6	15+12+3	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 93	1	100	—	—	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○
発明例 94	1	100	1	1	—	—	—	—	1.5	140	○	○	○	○	○

【0170】
【表22】

表21

区分	No.	第一層									
		水溶性樹脂 水分散性樹脂		シリカガップリック剤		リン酸orヘキサフルオロ 金属酸		水溶性リン酸塩		防錆添加剤	
めつき板 鋼		*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	*8	*9	
発明例	95	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	96	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	97	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	98	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
比較例	99	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
比較例	100	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	101	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	102	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
比較例	103	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
比較例	104	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	105	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	106	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1
発明例	107	1	1	100	1	25	1	40	1	5	—

10

20

30

40

表22

区分 No.	第二層						性能					
	有機樹脂 種類 *8	配合量 *10	防錆添加剤 種類 *6	配合量 *10	固形潤滑剤 種類 *9	配合量 *10	皮膜厚 (μm)	焼付 温度 (°C)	耐食性	加工後 耐食性	溶接性	電着 塗装性
発明例 95	1	100	1	50	—	—	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 96	1	100	1	30	1	5	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 97	1	100	1	30	2	5	1.5	140	◎	○	○	○
発明例 98	1	100	1	30	3	5	1.5	140	◎	○	○	○
比較例 99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	×	○	○
比較例 100	1	100	1	30	1	5	0.2	140	△	△	○	○
発明例 101	1	100	1	30	1	5	0.5	140	○	○	○	○
発明例 102	1	100	1	30	1	5	2.0	140	○	○	○	○
比較例 103	1	100	1	30	1	5	3.0	140	○	×	×	○
比較例 104	1	100*	1	30	1	5	7.0	140	○	○	○	○
発明例 105	1	100	1	30	2	5	1.5	110	○	○	○	○
発明例 106	1	100	1	30	2	5	1.5	200	○	○	○	○
発明例 107	1	100	1	30	2	5	1.5	140	○	○	○	○

*導電剤として、リン化鉄を有機樹脂の固形成分100質量部に対して80質量部添加

【0171】

【実施例2】

第一層の表面処理皮膜用として、本発明例1～3では、表2のNo.1の水性エポキシ樹脂分散液に対して、表3のNo.1のシランカップリング剤とリン酸を配合した表面処理組成物を用い、また、比較例では表2のNo.1の水性エポキシ樹脂分散液のみからなる表面処理組成物を用いた。これら表面処理組成物を、表面をアルカリ脱脂処理、水洗乾燥した表1のNo.1のめっき鋼板にロールコーテーにより塗布し、140°Cで加熱乾燥し

て $0.5\mu\text{m}$ の膜厚の表面処理皮膜を形成させた。次いで、第二層の上層皮膜用として、本発明例および比較例とともに【実施例1】のNo.3(表10)と同じ塗料組成物を用い、この塗料組成物を第一層である表面処理皮膜の上にロールコーティングにより塗布し、140°Cで加熱乾燥して $1.5\mu\text{m}$ の膜厚の上層皮膜を形成させた。

【0172】

得られた表面処理鋼板について、【実施例1】と同様の試験条件および評価基準で耐食性と加工後耐食性を評価した。その結果を、第一層および第二層の皮膜構成とともに表23に示す。

・比較例

表23の比較例は、第一層の表面処理皮膜が有機樹脂のバリア層のみからなるものであるため耐食性と加工後耐食性は不十分である。

10

図1に比較例が有する表面処理皮膜に相当する皮膜断面電子顕微鏡写真(明視野像)を示す。なお、試料の作成および測定などは先に述べた条件で行った。

【0173】

・本発明例1

表23の本発明例1は、比較例に較べて優れた耐食性と加工後耐食性を有している。

図2に本発明例1が有する表面処理皮膜に相当する皮膜断面電子顕微鏡写真(明視野像)を、図3に同じく皮膜断面の組成分析結果(ライン分析:縦軸は原子濃度で表示。なお、C濃度は大半がオーバースケールとなるため記載を省略。後述する図5、図7についても同様)を、それぞれ示す。なお、試料の作成および測定などは先に述べた条件で行った(後述する図4~図7についても同様)。これらによれば、下層部分がP、ZnおよびOを含み且つZnとPを等モル含んだ化合物層(非晶質化合物層)、上層部分が有機樹脂マトリックス層からなる表面処理皮膜が形成されていることが判る。電子回折パターンによると、上記化合物層は非晶質状である。なお、図3(後述する図5、図7についても同様)において、化合物層中のZnとPが亜鉛めっき皮膜側で等モルからZnリッチ側に乖離するのは、電子ビームのプローブ径が有限の大きさを有するため(亜鉛めっき層そのものと化合物層が、化合物層/めっき層界面で同時にプローブ径内に含まれることによる影響)である。

20

【0174】

・本発明例2

表23の本発明例2は、本発明例1に較べてさらに優れた耐食性と加工後耐食性を有している。

30

図4に本発明例2が有する表面処理皮膜に相当する皮膜断面電子顕微鏡写真(明視野像)。なお、図4中の矢印は析出化合物を示し、斜め破線は図5のライン分析位置に対応する)を、図5に同じく皮膜断面の組成分析結果(グラフ中の下向き矢印は析出化合物の位置に対応する)を、それぞれ示す。これらによれば、本発明例1と同様に、表面処理皮膜の下層部分にはP、ZnおよびOを含み且つZnとPを等モル含んだ化合物層(非晶質化合物層)が形成されている。さらに、この本発明例2では、表面処理皮膜中にP、ZnおよびOを含む化合物が析出している。電子回折パターンによると、上記化合物層および析出化合物は非晶質状である。

40

【0175】

・本発明例3

表23の本発明例3は、本発明例2に較べてさらに優れた耐食性と加工後耐食性を有している。

図6に本発明例3が有する表面処理皮膜に相当する皮膜断面電子顕微鏡写真(明視野像)。なお、図6中の矢印は析出化合物を示し、斜め破線は図7のライン分析位置に対応する)を、図7に同じく皮膜断面の組成分析結果(グラフ中の下向き矢印は析出化合物の位置に対応する)を、それぞれ示す。これらによれば、本発明例1、2と同様に、表面処理皮膜の下層部分にはP、ZnおよびOを含み且つZnとPを等モル含んだ化合物層(非晶質化合物層)が形成されている。さらに、この本発明例3では、表面処理皮膜中にZn

50

、P、SiおよびOを含む化合物が析出している。また、これらの析出化合物は、ZnとPのモル比 $[Zn]/[P]$ が1.0未満である。電子回折パターンによると、上記化合物層および析出化合物は非晶質状である。

【0176】

【表23】

表23

区分	第一層						第二層						性能				
	水分散性樹脂			シランカップリング剤 リソ酸orハキサフルオロ 金属酸			有機樹脂			防錆添加剤			皮膜厚 (μm)	配合量 種類 *5	皮膜厚 (μm)	耐食性	加工後 耐食性
	種類 *1	配合量 *4	種類 *2	配合量 *4	種類 *3	配合量 *4	種類 *1	配合量 *4	種類 *7	配合量 *6	種類 *7	配合量 *7					
比較例	1	100	—	—	—	—	0.5	1	100	1	30	1.5	X	X	X	X	
本発明例1	1	100	1	1	1	5	0.5	1	100	1	30	1.5	O-	O-	O-	O-	
本発明例2	1	100	1	1	1	20	0.5	1	100	1	30	1.5	O	O	O	O	
本発明例3	1	100	1	25	1	20	0.5	1	100	1	30	1.5	◎	◎	◎	◎	

【0177】

なお、表23中に記載の*1～*7は以下の内容を指す。

*1：表2に記載のNo.（水分散性エポキシ樹脂）

- * 2 : 表 3 に記載の N o. (シランカップリング剤)
- * 3 : 表 4 に記載の N o. (リン酸またはヘキサフルオロ金属酸)
- * 4 : 質量部 (水分散性エポキシ樹脂以外の成分については、水分散性エポキシ樹脂の固形分 100 質量部に対する質量部)
- * 5 : 表 7 に記載の N o. (樹脂組成物)
- * 6 : 表 6 に記載の N o. (防錆添加剤)
- * 7 : 質量部 (防錆添加剤については、有機樹脂の固形分 100 質量部に対する質量部)

【0178】

【発明の効果】

以上述べたように本発明の表面処理鋼板は、皮膜中にクロムを含まないにもかかわらず非常に優れた平板および加工後の耐食性を有し、しかも溶接性、塗装性にも優れている。このため本発明の表面処理鋼板は、自動車用途に特に有用である。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】

【実施例 2】における比較例の表面処理鋼板について、その表面処理皮膜に相当する皮膜断面組織の電子顕微鏡拡大写真

【図 2】

【実施例 2】における本発明例 1 の表面処理鋼板について、その表面処理皮膜に相当する皮膜断面組織の電子顕微鏡拡大写真

20

【図 3】

【実施例 2】における本発明例 1 の表面処理鋼板について、その表面処理皮膜に相当する皮膜断面の組成分析結果を示すグラフ

【図 4】

【実施例 2】における本発明例 2 の表面処理鋼板について、その表面処理皮膜に相当する皮膜断面組織の電子顕微鏡拡大写真

【図 5】

【実施例 2】における本発明例 2 の表面処理鋼板について、その表面処理皮膜に相当する皮膜断面の組成分析結果を示すグラフ

30

【図 6】

【実施例 2】における本発明例 3 の表面処理鋼板について、その表面処理皮膜に相当する皮膜断面組織の電子顕微鏡拡大写真

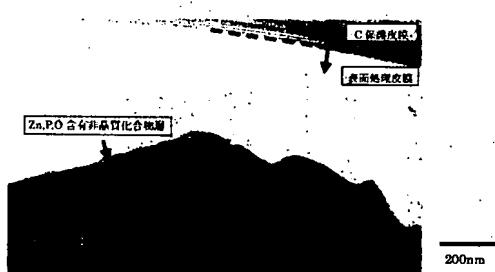
【図 7】

【実施例 2】における本発明例 3 の表面処理鋼板について、その表面処理皮膜に相当する皮膜断面の組成分析結果を示すグラフ

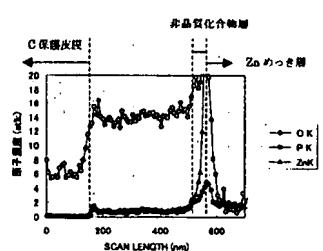
【図 1】



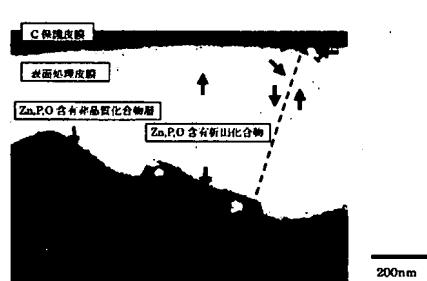
【図 2】



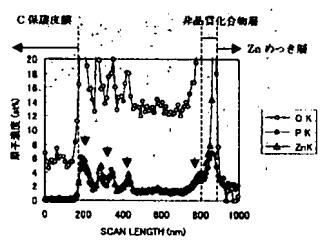
【図 3】



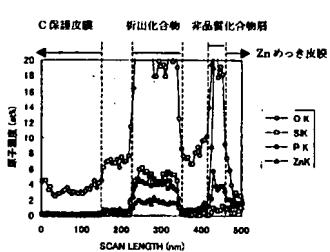
【図 4】



【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 23 C 22/20 C 23 C 22/20
C 23 C 22/34 C 23 C 22/34

(72) 発明者 佐々木 健一
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 岡井 和久
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 坂本 卓矢
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 吉見 直人
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 山下 正明
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 村田 正博
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AB03A AB10A AB18A AH06B AK01C AK53B AL06B BA03 BA07 BA10A
BA10C EH46B EH71A EJ67B GB90 JA07B JB02 JB05B YY00B YY00C
4K026 AA02 AA07 AA09 AA11 AA22 BA03 BB08 CA26 CA28 CA37
DA02 DA03 DA06 DA11
4K044 AA02 AA06 AB02 BA04 BA06 BA10 BA11 BA12 BA17 BA20
BA21 BB03 BC02 CA04 CA16 CA24 CA53 CA62